

Werner Schroeder

ÜBER VERBINDUNGEN
DES
TITAN(III)-CHLORIDS u. TITAN(III)-BROMIDS
MIT AMMONIAK

1964
Frankfurt am Main 1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546413_0022

ÜBER VERBINDUNGEN
DES
TITAN(III)-CHLORIDS u. TITAN(III)-BROMIDS
MIT AMMONIAK

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Werner Schroeder
aus Nordenham

1 9 6 3



Gedruckt mit Genehmigung der
naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

Dekan: Prof.Dr.W.Franz
1.Gutachter: Prof.Dr.H.L.Schläfer
2.Gutachter: Prof.Dr.H.Hartmann
Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.1963
Tag der Promotion: 28. 2.1964

Meinen Eltern und meiner Frau
in Liebe und Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

A) Einleitung	7
B) Experimenteller Teil	11
I Allgemeines	11
II Darstellung der Substanzen	11
a) Titan(III)-chlorid, Titan(III)-bromid	11
1) Apparatur und Reaktion	11
2) Abfüllung und Aufbewahrung	12
3) Sonderheiten	13
b) NH_3 -Verbindungen der Titan(III)-halogenide	14
1) Allgemeines	14
2) Apparatur	14
3) Reaktionsgefäße und Reaktion	16
4) Abfüllung	21
5) Extraktionsrückstand im Sekundärgefäß	23
6) Löslichkeit des Frittenproduktes in flüssigem NH_3	25
c) Analysenmethoden	25
d) Analysenergebnisse und Diskussion	29
III Magnetische Untersuchungen	48
a) Allgemeines	48
b) Methode	49
c) Auswertung der Messungen	51
d) Ergebnisse und Diskussion	53
IV Thermische Zersetzung (Abbau) des $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	57
a) Allgemeines	57
b) Apparatives	58

1) Konstruktion der Abbau-Apparatur	58
2) Reaktionsgefäße	58
3) Bestimmung des Systemvolumens	60
4) Temperaturerzeugung	61
5) Temperatur- und Druckmessung	61 a
c) Durchführung eines isochoren Abbaus	62
d) Durchführung eines isothermen Abbaus	65
e) Untersuchung der Gasphase	65
f) Auswertung der Messungen	66
1) beim isochoren Abbau	66
2) beim isothermen Abbau	68
g) Ergebnisse und Diskussion	71
1) des isochoren Abbaus	
a) reversibler Teil	72
ß) irreversibler Teil	82
2) des isothermen Abbaus	86
V Röntgenuntersuchungen	89
a) Methode	89
b) Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen	89
c) Ergebnisse und Diskussion	90
C) Schlußbetrachtung	105
D) Zusammenfassung	113
E) Anhang	115
I Kryostat	115
II Gesamtansicht der Hochvakuumapparatur	121
III Gesamtansicht des Kryostaten	121
F) Literaturverzeichnis	122

Erläuterungen

1. Die im Text etwas hoch gesetzt in () stehenden Zahlen nehmen Bezug auf Angaben im Literaturverzeichnis.
2. Andere in () stehenden Zeichen sind Hinweise auf Fußnoten (z.B.(x), (xx) oder auch (+)).
3. Die Nummern der Abbildungen und Tabellen sind gleichbedeutend mit der Nummer der Seite, auf der sie sich befinden (z.B. Abb.73 auf Seite 73).

Ut desint vires,
tamen est laudanda voluntas.

OVID⁽⁰⁾

A) Einleitung

Die Elemente der ersten Übergangsmetallreihe (Ti - Cu) des Periodensystems bilden aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]d^{1-9}$ mit unaufgefüllter 3d-Schale kleine hochgeladene Kationen. Dadurch können sie sich - insbesondere, wenn die Ionen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes nicht-kugelsymmetrische Ladungsverteilung aufweisen - in hervorragendem Maße als Komplexbildner betätigen. Diese Eigenschaft ist wiederum besonders ausgeprägt bei Anwesenheit von leicht polarisierbaren Anionen bzw. stark polaren Molekülen.

So erklärt sich z.B. die vergleichsweise leichte Bildung von Ammoniakaten aus den Metallhalogeniden dieser Reihe durch Umsetzung mit NH_3 . Diese Tatsache läßt damit solche komplexen Ammine zu begehrten Studienobjekten werden, zumal sie in der Regel gut kristallisierte und tiefgefärbte Verbindungen sind (vgl.z.B. die zahlreichen Co-Ammine).

In einigen Fällen jedoch führen entsprechende Umsetzungen mit NH_3 zu weniger gut zu handhabenden Produkten komplizierterer Zusammensetzung. Dies ist z.B. beim Titan(IV) der Fall.

Die Systeme $\text{TiCl}_4/\text{NH}_3^{(x)}$ und $\text{TiBr}_4/\text{NH}_3^{(xx)}$ sind eingehend untersucht worden, wohingegen über die entsprechenden Titan(III)-Verbindungen nur spärliche Angaben existieren. Lediglich SCHUMB u. SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ sowie GEORGES u. STÄHLER⁽⁹⁾ beschreiben kurz und in vielem ungenügend die Reaktion von TiCl_3 mit NH_3 , wobei ihre Ergebnisse stark voneinander abweichen. Ferner gelang es SCHMITZ-DUMONT u. Mitarb.⁽¹⁰⁾, über das $\text{K}_3[\text{Ti}(\text{CNS})_6] \cdot 6 \text{NH}_3$ ein Titan(III)-amid - $\text{Ti}(\text{NH}_2)_3$ - zu fassen.

Das Ti^{3+} -Ion besitzt in der 3d-Schale nur ein Elektron, es treten also keine Elektronenwechselwirkungskräfte auf, und dadurch gestalten sich theoretische Betrachtungen, besonders in Hinsicht auf das magnetische Verhalten der Titan(III)-Verbindungen sowie auf die Lichtabsorptionseigenschaften, relativ einfach. Dazu kommt ein durch den verhältnismäßig großen Ionenradius des Ti^{3+} in dieser Reihe bedingter maximaler elektrostatischer Charakter.

Von diesen Gesichtspunkten aus mit Hinblick auf ligandenfeldtheoretische Forschungen gewinnen speziell die Titan(III)-Komplexe erhebliches Interesse, was bereits zur Untersuchung zahlreicher solcher Verbindungen geführt hat^(xxx).

-
- (x) vgl. dazu z.B. Fowles u. Pollard⁽¹⁾, Ruff u. Eisner⁽²⁾, Brager⁽³⁾, Stähler⁽⁴⁾ sowie Blix u. Wirbelauer⁽⁵⁾.
- (xx) vgl. dazu z.B. Fowles u. Nicholls⁽⁶⁾, Ruff u. Eisner⁽²⁾ sowie Rosenheim u. Schütte⁽⁷⁾.
- (xxx) siehe z.B. bei Hartmann u. Schläfer⁽¹¹⁾, Hartmann u. Mitarb.^(12,13), Schläfer u. Götz⁽¹⁴⁾, Ehrlich u. Mitarb.^(15,16), Dutta-Koy u. Chakravarty u. Bose⁽¹⁷⁾ sowie Sutton⁽¹⁸⁾.

Es lag daher nahe, auch die Systeme $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ und $\text{TiBr}_3/\text{NH}_3$ zu studieren, was zum Ziel der vorliegenden Arbeit wurde (das System TiI_3/NH_3 bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten).

Andererseits jedoch unterliegt das Ti^{3+} -Ion aufgrund dieses einen 3d-Elektrons in extremer Weise oxydierenden Einflüssen, wodurch die experimentellen Untersuchungen sehr schwierig werden.

Im folgenden wird die Darstellung der reinen Titan(III)-halogenide sowie der entsprechenden Ammoniakate beschrieben, wobei für die letzteren die Versuchsbedingungen so gewählt wurden, daß die Reaktionsprodukte weitgehendst der Zusammensetzung $\text{TiX}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entsprachen. Weiterhin erfolgt die Beschreibung analytischer, magnetischer und röntgenographischer Untersuchungen an beiden Hexammin-halogeniden. Schließlich wird noch die thermische Zersetzung (Abbau) des $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ behandelt.

Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen werden jeweils am Ende des betreffenden Kapitels zusammengefaßt und diskutiert. Am Schluß der Arbeit wird der Versuch gemacht, durch eine vergleichende Betrachtung der Einzelergebnisse zu sinnvollen Aussagen über die Konstitution der gefundenen Ammoniakate zu kommen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Konstruktion und der Bau der Ammoniak-Apparatur (s.S.14), die Darstellung von $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$, dessen röntgenographische und magnetische Vermessung sowie orientierende Abbau-Versuche bereits Gegen-

stand der Diplomarbeit⁽¹⁹⁾ des Dissertanten gewesen sind.
Sie werden in dieser Arbeit der Vollständigkeit halber mit
verwendet.

B) Experimenteller Teil

I Allgemeines

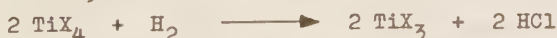
Die Verbindungen des dreiwertigen Titans sind aufgrund des einen 3d-Elektrons am Ti^{3+} -Ion sehr empfindlich gegenüber oxydierenden Einflüssen. Außerdem bewirkt Wasser die Zersetzung der Verbindungen unter Bildung des violetten $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions. Wenn auch TiCl_3 und TiBr_3 in Form größerer Kristalle vergleichsweise weniger schnell diesen Einflüssen unterliegen, reagieren sie doch - fein gepulvert - sofort. Extrem empfindlich aber sind die entsprechenden Hexammin-halogenide: schon Spuren von Sauerstoff sowie Feuchtigkeit leiten die Zersetzung ein.

Diese Eigenschaft zwingt den Experimentator, alle Manipulationen mit diesen Substanzen unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchzuführen. Das erfordert einen erheblichen apparativen und zeitlichen Aufwand und bestimmt die Konstruktion der zu verwendenden Geräte.

II Darstellung der Substanzen

a) Titan(III)-halogenide

TiCl_3 und TiBr_3 wurden nach der Reaktion



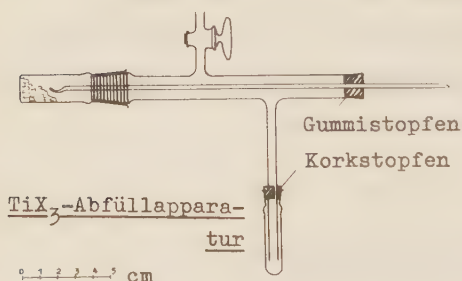
im "heiß-kalten Rohr" nach der Methode von SAINT-CLAIRE DEVILLE

hergestellt. Dieses Verfahren liefert ein Produkt hohen Reinheitsgrades, wenn auch die Ausbeute verhältnismäßig gering ist (ca. 15 % der eingesetzten Menge TiX_4). Es ist in der Literatur mehrfach eingehend beschrieben^(x).

Das Titan(IV)-chlorid war ein mäßig reines Handelsprodukt und wurde vorher einigemale über Cu-Spänen rektifiziert. Titan(IV)-bromid dagegen wurde direkt aus Titanpulver (Reinheitsgrad etwa 99,5 %) und Brom (p.a.) hergestellt. Diese von SCHMIDTKE⁽⁸³⁾ entwickelte und späterhin auch von anderen Forschern^(xx) mit Erfolg praktizierte Methode ist erstaunlich einfach und liefert in hervorragender Ausbeute (ca. 80 % des eingesetzten Titans werden umgesetzt) ein sehr reines Produkt.

Nach Beendigung des Versuchs wurde das gebildete Titan(III)-halogenid in der üblichen Weise unter CO_2 in kleine zylindrische Gefäße mit Schliff-Verschuß abgefüllt, in denen es nachweislich einige Jahre haltbar blieb. Das Umfüllen aus

diesen Vorratsbehältern in kleinere Ampullen für die Analyse erfolgte analog der oben beschriebenen Manipulation in einer geeigneten Apparatur (s. Abb.) in N_2 -Atmosphäre. Das Gerät war vorher etwa 2 Stunden lang



(x) z.B. bei Schumb u. Sundström⁽⁸⁾, Georges u. Stähler⁽⁹⁾, Hartmann u. Mitarb.⁽¹²⁾, Klemm u. Krose⁽²⁰⁾ sowie Young u. Schumb⁽²¹⁾.

(xx) siehe z.B. Kaupa⁽²²⁾, Paulus⁽²³⁾ sowie Götz⁽²⁴⁾.

mit N_2 gespült und daraufhin gründlichst ausgeheizt worden. Es wurden 3 Ampullen im Turnus verwendet: Während der Wägung einer vollen wurde die neu angebrachte leere Ampulle mit N_2 gespült. Hinsichtlich der Analysenmethoden s.S.25, die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 30 und 31 zusammengefaßt.

An den gewonnenen Titan(III)-halogeniden konnten die folgenden Beobachtungen anderer Forscher bestätigt werden:

1. Es existieren zwei Modifikationen, die sich strukturell unterscheiden: Blättchen (B-Typ) und Nadeln (N-Typ)^(x) (s.auch S.97 Nr.20 und 23).
2. Jede Charge $TiCl_3$ enthielt geringe Anteile goldgelber Flitter. Sie wurden nicht untersucht, es ist aber anzunehmen, daß sie gemäß den Feststellungen anderer Beobachter^(xx) aus $TiOCl$ bestanden, das durch Reaktion des $TiCl_3$ mit dem Quarzglas nach $2 TiCl_3 + SiO_2 \rightarrow 2 TiOCl + SiCl_4$ gebildet wurde; beim $TiBr_3$ wurde dergleichen nicht beobachtet.
3. Es war nicht möglich, durch noch so langes Ausheizen des Produkts im Reaktionsrohr die letzten Spuren Titan(IV)-halogenid zu beseitigen, ohne eine Sublimation vorzunehmen^(xxx) (s.auch S.29 und 43).

(x) vgl.hierzu Klemm u.Krose⁽²⁰⁾, Young u.Schumb⁽²¹⁾, Holze⁽²⁵⁾

(xx) vgl.hierzu Friedel u.Guerin⁽²⁶⁾, Georges u.Stähler⁽⁹⁾, Holze⁽²⁵⁾ sowie Schäfer u.Mitarb.⁽²⁷⁾

(xxx) vgl.hierzu Kaupa⁽²²⁾

b) NH_3 -Verbindungen der Titan(III)-halogenide

1) Allgemeines

In Anlehnung an analoge Untersuchungen von SCHUMB u. SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ wurde die Umsetzung der Titan(III)-halogenide zu den Amminen mit flüssigem NH_3 vorgenommen, und zwar bei tiefer Temperatur (-78°C) und Normal- bzw. vermindertem Druck. Dieses Verfahren erwies sich als sehr vorteilhaft, weil die Reaktion dabei nicht nur schnell und vollständig verlief, sondern die zu erwartenden Hexammin-halogenide auch unter den Bedingungen ihrer Existenzmöglichkeit entstehen konnten.

2) Apparatur

Diese Gesichtspunkte sowie die bereits bei den Trihalogeniden erwähnte Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit (s.S.11) waren wegweisend für die Konstruktion einer Apparatur, die folgende Möglichkeiten gestatten mußte: Arbeiten im Hochvakuum und in Inertgasatmosphäre, die Verflüssigung von NH_3 , Überdruckausgleich. Ferner mußte es möglich sein, diese Bedingungen in verschiedenen voneinander separierbaren Teilen der Apparatur herzustellen.

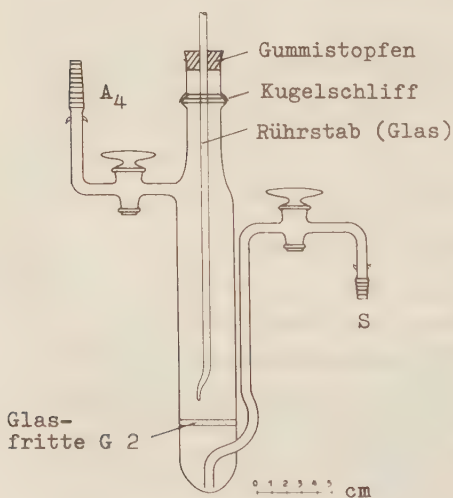
Durch Kombination diverser in der Literatur beschriebener Hochvakuumapparaturen^(x) mit eigenen Verbesserungen

(x) vgl. hierzu Fowles u. Pollard⁽¹⁾, Schumb u. Sundström⁽⁸⁾, Nast u. Proeschel^(28,29), Nast u. Roos⁽³⁰⁾, Schwarz u. Schenk⁽³¹⁾, Thomas u. Pugh⁽³²⁾

konnte ein System entwickelt werden, das allen geforderten Ansprüchen mit großer Variationsmöglichkeit genügte (s.Abb.15).
Bezüglich einer detaillierten Beschreibung sowie Handhabung der Apparatur vgl.(19).

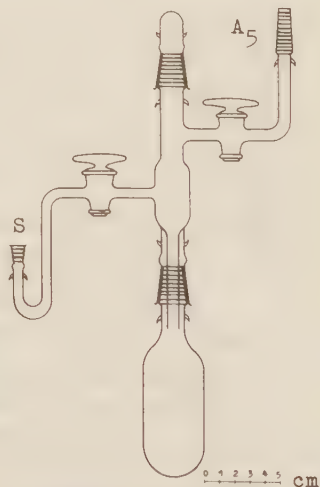
3) Reaktionsgefäße und Reaktion

Die eigentliche Umsetzung der Titan(III)-halogenide mit flüssigem NH_3 vollzog sich in einem speziellen Gefäß F (=Fritten-Gefäß, s.Abb.16 links). Dies wurde mit einem ähnlichen Gefäß S (=Sekundärgefäß, s.Abb.16 rechts) durch die Schliffteile S_1 und S_2 um die Vertikalachse bewegungsfähig verbunden und dieses System über die Schliffkerne A_4 und A_5 und die entsprechenden Schliffhülsen der Hochvakuumapparatur (s.Abb.15) an diese angeschlossen (s.Abb.17).



Fritten-Gefäß

für die Reaktion von
 TiX_3 mit flüssigem NH_3



Sekundär-Gefäß

zum Auffangen des fl. NH_3
aus dem Frittengefäß



Nach gründlichstem "Spülen" der Gefäße durch mehrmaliges abwechselndes evakuieren (10^{-5} Torr^(x)) und Füllen mit N_2 ^(xx) wurden sie mittels eines Heißluftföhns bei 10^{-5} Torr intensiv ausgeheizt (Entfernung der letzten Spuren H_2O), besonders sorgfältig der untere Teil des Frittengefäßes.

Nach dem Wiedereintritt von N_2 in das System wurde nun möglichst schnell das Trihalogenid (ca. 5-7g) durch einen langhalsigen Tulpentrichter auf die Fritte gebracht, wobei ein starker Stickstoff-Gegenstrom das Eindringen von Luft weitgehendst verhinderte. Gefäß F wurde wieder verschlossen, auf 10^{-5} Torr evakuiert, und auf $-78^\circ C$ (Brei aus festem CO_2 und Methanol) gekühlt. Daraufhin wurde NH_3 einkondensiert.

Das Ammoniak entstammte einer Druckflasche. Nach einer resoluten Reinigung und Trocknung (s.(19) gelangte das NH_3 -Gas in ein Glasgefäß K (s.Abb.15), das einige erbsengroße Stücke Natrium enthielt und auf $-78^\circ C$ gekühlt war. Hier kondensierte das NH_3 und bildete mit dem Natrium eine tiefblaue Flüssigkeit(*). Das Natrium erfüllte dabei den Zweck, letzte Spuren Sauerstoff und Feuchtigkeit aus dem NH_3 zu entfernen; damit dies so vollständig wie möglich geschehen konnte, wurde die Lösung etwa 24 Stunden sich selbst überlassen.

(x) Es wurde eine Öl-Rotationspumpe (Leybold) in Verbindung mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe verwendet.

(xx) Es wurde Reinst-Stickstoff verwendet, der vor Eintritt in die Apparatur Behälter mit KOH, aktivem Cu, P_2O_5 sowie eine Kühlfalle passiert hatte (s.auch (19)).

(*) Vgl.dazu Jander⁽³³⁾

Nach Entfernung des Kühlbades verdampfte NH_3 aus der Lösung in dem Maß, wie sich das Gefäß K erwärmte, bis sich bei -33° (Siedetemperatur von NH_3) Gleichgewicht einstellte und dem Gefäß K ein kontinuierlicher NH_3 -Gasstrom entnommen werden konnte.

Die Reaktion zwischen TiX_3 und NH_3 auf der Fritte setzte sofort ein und war stark exotherm. Man beobachtete an den Reaktionsstellen eine anfängliche Verfärbung der Substanz nach Weiß-grau, die sich schnell auf das gesamte Produkt ausbreitete. Mit zunehmender NH_3 -Kondensation blähte sich die Reaktionsmasse zu einem korallenartigen Gebilde von etwa dem 6-7 fachen Betrag des ursprünglichen Volumens auf, was von interessanten Farbänderungen begleitet wurde: von weiß-grau über grau-olivgrün - olivgrün-braun - graubraun - graublau bis schließlich - nachdem die Masse bereits von flüssigem NH_3 bedeckt war - alles einheitlich elefantengrau aussah^(x). Beim Umrühren mit dem Glasstab fiel die Masse in sich zusammen.

Das System blieb zum Zwecke des vollständigen Durchreagierens bei -78° etwa 12 Stunden sich selbst überlassen. Daraufhin wurde das Gefäß S durch Schließen von H (s.Abb.16 rechts) und Hahn 13 (s.Abb.15) zeitweilig vom Gefäß F separiert und währenddessen das Kühlbad von F nach S umgestellt. Dies bewirkte in S durch Kondensation des NH_3 eine Druckverminderung, wohingegen in F infolge einer gewissen Erwärmung des Systems der Druck anstieg. Bei einer Druckdifferenz von etwa 500 Torr wurde der Hahn H wieder aufgedreht, und der

(x) Das Auftreten der verschiedenen Färbungen ist sehr wahrscheinlich der Bildung von Zwischenstufen zuzuschreiben.

Überdruck veranlaßte das flüssige NH_3 , durch die Fritte und die Brückenleitung ins Gefäß S zu fließen. Nach Wiederherstellung des Anfangszustandes des Systems - Kühlung von F, Hähne 13 und H offen - erfolgte in dem Maß, wie NH_3 aus S verdampfte, erneutes Aufkondensieren auf das Produkt in F.

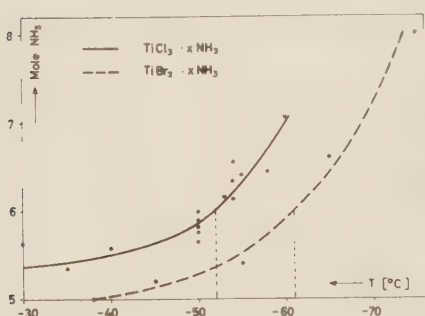
Dieser Prozeß wurde etwa 5 bis 28 mal wiederholt^(x), wobei sich die elefantengraue Färbung des Reaktionsproduktes nicht weiter veränderte. Im Gefäß S verblieb nach dem Abdampfen des NH_3 ein weißer bis grauweißer Rückstand (s.S.41).

Die Reaktion des TiBr_3 mit flüssigem NH_3 unterschied sich hinsichtlich der beobachteten Erscheinungen nicht von der des TiCl_3 . Es wurde lediglich festgestellt, daß die ersten Anteile des übergedrückten flüssigen NH_3 schwach haselnußbraun gefärbt waren, während sie bei der TiCl_3 -Reaktion keine Färbung aufwiesen. In beiden Fällen jedoch waren die ersten Fraktionen leicht getrübt.

Weiterhin konnte aufgrund der Mengenabnahme des Frittenproduktes einerseits sowie der Mengenzunahme des Extraktionsrückstandes im Sekundärgefäß andererseits eine vergleichsweise größere Löslichkeit der $\text{TiBr}_3/\text{NH}_3$ -Produkte gegenüber den $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ -Produkten konstatiert werden (s.auch S.25).

(x) SCHUMB u.SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ beschreiben analog eine solche "Waschung", durch die sie das bei der Reaktion durch Ammonolyse gebildete NH_4Cl (NH_3 -löslich!) aus dem Reaktionsbereich entfernten (s.auch S.43 und vgl. z.B. MAY⁽³⁴⁾).

Das letzte NH_3 -Kondensat verdampfte nach dem Überdrücken aus S in den Abzug. Danach wurde das Produkt auf der Fritte zunächst bei etwa -75°C mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe über ein Quecksilber-Sicherheitsventil (s.Abb. 15 Z) vom restlichen flüssigen NH_3 befreit. Anschließend erfolgte dann die "Trocknung" bei tiefer Temperatur erst mittels der Ölpumpe (bis etwa 10^{-2} Torr) und zuletzt mittels der Quecksilber-Diffusionspumpe (bis zu 10^{-5} Torr).



Die Trocknungstemperaturen wurden aufgrund der jeweiligen Analysen der Substanzen auf NH_3 empirisch als die für das Existenzbereich der $\text{TiX}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ -Verbindungen günstigsten ermittelt (s.Abb.20). So ergab sich für das Hexammin-chlorid

etwa -54° und für das Hexamminbromid etwa -61°C .

Das Konstanthalten der Trocknungstemperatur über einen längeren Zeitraum hinweg (etwa 6 Wochen) konnte durch Verwendung eines Kryostaten (s.S.115) erreicht werden.

Während des Trocknens wurde das Produkt fast weiß, behielt jedoch eine grau-rosa Farbnuance bei.

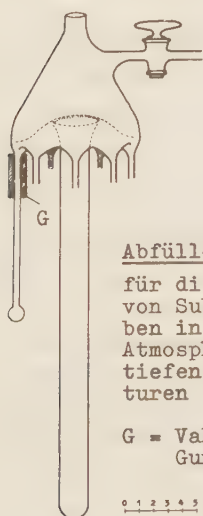
Wie aus den Mol/Temperatur - Kurven (s.Abb.20) ersichtlich ist, liegen bei Temperaturen unterhalb -60°C höhere Ammine vor; in der Amminchlorid-Reihe z.B. ein Heptammin bei etwa -60° , während die Amminbromid-Reihe bei -75° ein Oktammin aufweist(x).

(x) vgl.dazu auch Fowles u.Pollard⁽¹⁾

Es müssen also für die Gewinnung des Hexammoniakats 1 bzw. 2 Mole NH_3 abgepumpt werden, wodurch die Trocknung praktisch zu einem partiellen thermischen Abbau wird; Nach den Erfahrungen hinsichtlich der Einstellzeiten bei den thermischen Zersetzungsversuchen (s.S. 59) scheint hiermit eine plausible Erklärung für die abnorm lange Trocknungszeit gegeben zu sein.

4) Abfüllung

Das Abfüllen der Ammoniakate in Ampullen (für die Analyse), in Markröhrchen (für die Röntgenuntersuchung) und in Quarzröhrchen (für die magnetischen Messungen) mußte zwangsläufig unter den Bedingungen der Herstellung erfolgen; also nicht nur unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit, sondern auch bei tiefer Temperatur.



Abfüll-Gefäß

für die Entnahme von Substanzproben in Inertgas-Atmosphäre bei tiefen Temperaturen

G = Vakuum-Gummischlauch

0 1 2 3 4 5 cm

Dieses Problem konnte durch die Konstruktion eines spinnenartigen Gefäßes (s.Abb.21) gelöst werden. Nachdem die diversen kleinen Gefäße zum Aufnehmen der Substanzproben mittels kurzer Stücke Vakuumschlauches an die einzelnen Abzapfstellen der Spinne befestigt worden waren und man die obere Öffnung mit einem einwandfreien Gummistopfen verschlossen hatte, wurde die Spinne über den Hahn

mittels eines Vakuum-Gummischlauchs an eine der Zapfstellen A der Hochvakuum-Apparatur (s. Abb. 15) angeschlossen. Die nun folgenden Manipulationen zur Entfernung von Sauerstoff und Feuchtigkeit aus dem System entsprachen ganz denen bei der Vorbereitung der Reaktionsgefäße (vgl. S. 17).

Nach dem Wiedereinlassen von N_2 und dem Einführen eines vorher gründlich mit N_2 gespülten und dann ausgeheizten weitlumigen Glasrohres durch die obere Öffnung bis fast auf den Boden der Spinne wurde dieses System nun im starken N_2 -Strom auf das Frittengefäß aufgesetzt, nachdem dessen Schliffkappe einschließlich des Glasstabs entfernt worden war. Das Doppelsystem Frittengefäß - Spinne wurde nun schnell aus der Kühlflüssigkeit herausgenommen, um 180° gedreht - wobei die Substanz von der Fritte auf den Boden der Spinne fiel - und nun diese bis dicht unterhalb der Schlauchstückchen in das Kühlbad eingetaucht.

Nach dem Abnehmen des Gefäßes F einschließlich des Glasrohres in der Spinne wurde von oben her in diese ein dünner löffelartiger Glasstab eingeführt, der durch einen durchbohrten Gummistopfen leicht beweglich war, und mit diesem die obere Öffnung dicht verschlossen (vgl. auch Abb. 12). Jetzt konnte in aller Ruhe die Substanz in kleinen Portionen in die Abfüllgefäße gebracht werden.

Die gesamte Umfüllprozedur der Substanz vom Frittengefäß in die Spinne mußte sehr schnell vor sich gehen, um zu verhindern, daß während des kurzfristigen Offenseins der Gefäße Luft eindiffundierte, trotzdem diese ganze Zeit über das gesamte System über den Schlauch an der Spinne unter N_2 -Überdruck stand.

Die Zeitdauer, während der sich das Produkt beim Umfüllen vom Gefäß F in die Spinne sowie aus dieser in die Ampullen auf etwas höherer Temperatur als -70° befand, betrug höchstens 2-3 Sekunden. Eine merkliche NH_3 -Abspaltung wurde dabei nicht festgestellt.

Substanzanteile, die auf diesem Wege danebenfielen, rutschten bei leichtem Klopfen entweder in die Ampulle weiter oder zur Hauptmenge zurück. Durch diese Methode konnte also weitgehendst verhindert werden, daß sich Substanz auf dem Weg in die Ampullen zersetzte.

Erst nachdem alle Ampullen gefüllt worden waren, wurden sie nacheinander schnell abgenommen und zugeschmolzen. Nach der anschließenden Wägung wurden sie auf Trockeneis gelagert. Hinsichtlich der Analysenmethoden s.S.25 . Die Analysenergebnisse sind auf S.32,34 zusammengefaßt.

5) Extraktionsrückstand im Sekundärgefäß

Die nach S übergedrückte Menge flüssiges NH_3 betrug im Mittel etwa 80 ml pro Extraktion. Bei der $\text{TiBr}_3/\text{NH}_3$ -Reaktion war diese Lösung bei den ersten 3 bis 4 Extraktionen haselnußbraun gefärbt und leicht getrübt. Die folgenden Extraktionen hingegen waren farblos und klar.

Beim Rückverdampfen des NH_3 aus S nach F wurde gleich zu Beginn die Abscheidung eines weißlichen flockigen Niederschlags beobachtet. Nachdem alles NH_3 verdampft war, verblieben im Gefäß zwei deutlich voneinander verschiedene Rückstandszonen: An der Wandung bis in Höhe der ursprüng-

lichen Lösung eine fast reinweiße Schicht, am Boden ein lockeres, pulvriges gräulich-rosa Produkt (vgl.auch S.41).

Zunächst wurde nach jeder Extraktion, bisweilen auch nach 2 oder 3 Extraktionen, nach dem Verdampfen des NH_3 aus dem Sekundärgefäß dieses von F separiert (vgl.S.18), bei Raumtemperatur bis etwa 10^{-3} Torr ausgepumpt, dann wieder N_2 eingelassen und das untere Kölbchen (vgl.Abb.16 rechts) mit dem Rückstand unter Beachtung der bereits erwähnten Vorsichtsmaßregeln (s.S.22) abgenommen und schnell mit einem Gummistopfen verschlossen. Nach Wägung des Kölbchens konnte durch Differenz gegen das Leergewicht die Menge des Rückstandes errechnet werden.

Über die Analysenmethoden s.S.25 . Die Analysenergebnisse sind auf S.36/37 zusammengefaßt.

Nach dem Anbringen eines leeren gewogenen Kölbchens an das Sekundärgefäß, Auspumpen, Spülen mit N_2 und Ausheizen wurde die Verbindung zum Frittengefäß wieder hergestellt, die nächste Portion flüssiges NH_3 übergedrückt, usw.usw. Dieser Turnus wurde in einem Fall 28 mal durchgeführt (s.Tab.38), bei den übrigen Versuchen ca. 7-8 mal. Bei der $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ -Reaktion wurde wegen der sehr geringen Menge Rückstand aus einer Extraktion erst nach 5-6 Extraktionen Kolbenwechsel vorgenommen (s.Tab.37 Nr.17).

6) Löslichkeit des Frittenproduktes in flüssigem NH₃

Wie bereits oben schon beiläufig erwähnt wurde, war im Verlauf der Extraktionsversuche beobachtet worden, daß rein qualitativ die TiBr₃/NH₃-Produkte eine größere Lösungstendenz besaßen als die NH₃-Verbindungen des TiCl₃.

Aus der Kenntnis der Menge des nach jeder Extraktion verbliebenen Rückstandes und der dazu gehörigen Menge flüssigen Ammoniaks konnten in Verbindung mit den Analysenergebnissen (s.Tab.38) gewisse quasi-quantitative Aussagen über die Löslichkeit der Frittenprodukte in flüssigem NH₃ bei einer gegebenen Temperatur gemacht werden (s.S.47).

c) Analysenmethoden

Die im vorhergehenden dargestellten Verbindungen wurden im einzelnen auf folgende Bestandteile hin analytisch untersucht:

TiCl ₃ :	Ti ^{ges} , Ti ³⁺ , Cl
TiBr ₄ :	Ti ^{ges} , Br
TiBr ₃ :	Ti ^{ges} , Ti ³⁺ , Br
TiCl ₃ - x NH ₃ (Frittenprodukt) :	Ti ^{ges} , Ti ³⁺ , Cl, NH ₃
TiBr ₃ - x NH ₃ (") :	Ti ^{ges} , Ti ³⁺ , Br, NH ₃
Ti - Cl - NH ₃ (Sekundärprodukt):	Ti ^{ges} , Cl
Ti - Br - NH ₃ (") :	Ti ^{ges} , Br

Ti^{ges} = Gesamttitan

Analog den Frittenprodukten wurden die im folgenden noch beschriebenen Abbau-Produkte analysiert.

Die zusätzliche Analyse des Titans auf dessen dreiwertigen Zustand hin (Ti^{3+} -Wert) erwies sich als überaus nützlich einmal wegen der dadurch möglichen Kontrolle, ob die Substanz oxydierenden Einflüssen unterlegen war, zum andern wegen der Möglichkeit, dadurch Licht in einige sonst schwer verständliche Effekte bringen zu können (s.S.29).

Lösen der Substanzproben. Die in den kleinen zylindrischen Ampullen (vgl.Abb.12) unter Stickstoff befindlichen Titantrihalogenide wurden schnell in die vorbereiteten Gefäße mit den entsprechenden Lösungsmitteln ausgekippt. Daraufhin erfolgte Rückwägung der leeren Ampulle und Ermittlung der Menge Substanz durch Differenzrechnung.

Bei den Frittenprodukten wurde die auf -78° vorgekühlte Ampulle (vgl.Abb.21), nachdem man den Hals abgebrochen hatte, schnell in das ebenfalls vorgekühlte (ca. -5°) Lösungsmittel gebracht und dort sofort mit einem dicken Glasstab unter der Oberfläche zerdrückt. Dadurch konnte vorzeitige Oxydation sowie Abdissoziation von NH_3 weitgehendst unterbunden werden.

Die Ampullen für die NH_3 -Analysen wurden nach der oben beschriebenen Art in kleine Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, jedoch ohne vorher den Hals abzubrechen. Die Kölbchen wurden mit einem Gummistopfen mit durchgeführtem Glasstab dicht verschlossen und die Ampulle zerdrückt.

Die Sekundärprodukte (s.S.23) hätten ihrer geringen Menge wegen sowie aufgrund ihres Anhaftens an der Wandung des Kölbchens nur äußerst mühsam und unvollständig in Ampullen eingefüllt werden können; zumal war die Substanz sichtlich inhomogen verteilt, was diese Art des Abfüllens nicht sinnvoll erscheinen ließ.

Die Substanz wurde deshalb im Kölbchen selbst durch Eingießen von $4n-H_2SO_4$ gelöst.

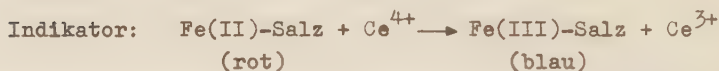
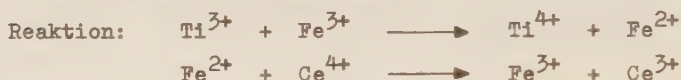
Die Auflösung erfolgte schnell und vollständig mit tiefblauvioletter Färbung (Titan(III)-hexaquo-Ion!). Dabei konnte beobachtet werden, daß sich der weiße Randbelag (vgl.S.23) augenblicklich farblos löste, wohingegen der gräulich-rosa gefärbte Bodenkörper dazu etwas länger brauchte, wobei die Lösung zusehends violetter wurde; das noch Ungelöste jedoch färbte sich im Augenblick der Berührung mit dem Lösungsmittel dunkelviolet. Zur Erklärung dieses Phänomens siehe S. 41 .

Diese Lösung wurde in einen Meßkolben umgefüllt und daraus aliquote Teile zur Analyse gebracht.

Aus den oben angegebenen Gründen mußte auf die Bestimmung des Ti^{3+} -Wertes verzichtet werden. Dennoch bedeutete dies keineswegs den Verzicht auf die Vollständigkeit einer Ausdeutung des Sekundäreffektes. Wie eine kritische Betrachtung der betreffenden Analysenergebnisse zeigt, kommt es hierbei zuvörderst auf das Verhältnis Titan : Halogen an (vgl.Tab. 38).

Spezielle Analysenmethoden

Ti^{3+} : Als Lösungsmittel diene schwefelsaure 6-prozentige Eisen(III)-ammonsulfatlösung. Anschließend Titration mittels schwefelsaurer Cer(IV)-sulfatlösung unter Verwendung von Ferroin (=Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-salz) als Indikator.



Der Umschlag erfolgt durch den ersten Tropfen überschüssiger Ce^{4+} -Lösung.

Ti^{ges} : Lösungsmittel: $4n\text{-H}_2\text{SO}_4$. Titan wird in der Kälte (Eis) mittels Kupferron (=Phylnitroso-hydroxylamin, NH_4 -Salz) gefällt. Gelber, ausgezeichnet filterbarer Niederschlag! Trocknen, Verglühen; Auswaage als TiO_2 (x).

Cl, Br: Lösungsmittel: $2n\text{-HNO}_3$. Substanz wird sofort weiß ($\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$) und löst sich allmählich erst milchig, später klar. Fällung in der Hitze mittels $\text{AgNO}_3^{(35)}$.

Der von MAY⁽³⁴⁾ beobachtete Effekt einer Oxydation von Br^- zu Br durch V^{5+} bei analogen Untersuchungen konnte für das Ti^{4+} nicht festgestellt werden; auch Testversuche in dieser Richtung mit adäquat zusammengesetzten Lösungen verlie-

(x) s.auch bei H.Biltz u.W.Biltz⁽³⁶⁾ sowie Fresenius u. Jander⁽³⁷⁾

fen negativ.

Fernerhin konnte bei den Halogen-Analysen der Sekundärprodukte, wo aus schwefelsaurer Lösung (vgl.S.27) gefällt wurde, kein nachteiliger Einfluß auf das Ergebnis festgestellt werden^(x). Testanalysen unter analogen Bedingungen konnten dies bestätigen.

NH₃ : Lösungsmittel: 4n-H₂SO₄. NH₃ wurde aus der alkalisch gemachten Lösung in einer speziellen Destillationsapparatur mit Wasserdampf in eine vorgegebene Menge eingestellter H₂SO₄ übergetrieben. Anschließend erfolgte Rücktitration des nicht neutralisierten Anteils H₂SO₄ mittels NaOH^(xx).

d) Analysenergebnisse

Zu den in den Tabellen 30-38 enthaltenen Analysenergebnissen der dargestellten Substanzen sind folgende Erläuterungen zu geben:

Tabelle 30 (TiCl₃) und 31 (TiBr₃) zeigen, daß die Ti^{ges}-Werte durchweg um etwa 1-2 % höher liegen als die Ti³⁺-Werte. Der eine Grund dafür wird sehr wahrscheinlich ein Restanteil TiX₄ sein, der bei der Darstellung nicht entfernt werden konnte (vgl.S.13). Dadurch kommt der Ti³⁺-Wert unter

(x) s.z.B. bei Vogel⁽³⁸⁾ sowie Sauer⁽³⁹⁾

(xx) s.z.B. bei Biltz⁽⁴⁰⁾

TiCl₃ - Analysen

Nr.	Ti ³⁺ %	Cl %	TiGes. %	Ges.% (Ti ³⁺)	Ges.% (TiGes)	Atomverhältnis		
						Ti ³⁺	Cl	TiGes. Cl
theor.	31,00	69,00	31,00	100,00	100,00	1	3,00	1
3	30,45	69,40	31,50	99,85	100,90	1	3,08	1
4	30,95	67,70	31,35	98,65	99,05	1	2,95	1
5	31,00	68,15	31,65	99,15	99,80	1	2,96	1
6	30,80	68,00	31,45	98,80	99,45	1	2,98	1
D	30,85	68,50	31,80	99,35	100,30	1	2,99	1
D	31,00	68,90	/	99,90	/	1	3,00	/

D - Diplomarbeit

TiBr₃ - Analysen

Nr.	Ti ³⁺ %	Br %	TiGes. %	Ges.% (Ti ³⁺)	Ges.% (TiGes.)	Atomverhältnis		
						Ti ³⁺	Br	Br
theor.	16,66	83,34	16,66	100,00	100,00	1	3,00	3,00
1	16,66	82,90	/	99,56	/	1	2,99	/
2	15,30	83,55	/	98,85	/	1	3,28	/
3	16,71	83,10	17,13	99,80	100,20	1	2,99	2,92
4	16,35	82,85	16,90	99,20	99,75	1	3,08	2,98
5	15,80	83,05	17,11	98,85	100,16	1	3,15	2,92
7	16,76	82,45	16,97	99,21	99,42	1	2,95	2,92
10	16,74	84,20	17,25	100,95	101,45	1	3,02	2,93
13	16,63	83,22	16,88	99,85	100,10	1	3,00	2,96
17	16,49	83,34	16,85	99,83	100,19	1	3,03	2,97
19	16,90	83,35	16,91	100,25	100,26	1	2,96	2,96
20	16,79	83,40	16,90	100,19	100,30	1	2,98	2,96

Analysen des Fritten-Produktes der $\text{TiCl}_3 / \text{NH}_3$ - Reaktion

Nr.	Ti^{3+}	$\text{Ti}^{\text{Ges.}}$	Cl	NH_3	Gesamt - %	
	%	%		%	(Ti^{3+})	($\text{Ti}^{\text{Ges.}}$)
theor.	18,70	18,70	41,50	39,80	100,00	100,00
3	19,25	21,30	42,70	(38,05) (36,00)	(100,00)	(100,00)
4	19,05	20,65	43,00	(37,95) (36,35)	(100,00)	(100,00)
7	16,95	19,30	40,75	(42,30) (39,95)	(100,00)	(100,00)
8	18,80	20,30	42,90	(38,30) (36,80)	(100,00)	(100,00)
9	18,35	20,13	41,10	38,35	97,80	99,58
10	17,40	18,00	38,55	43,50	99,95	100,05
11	17,80	20,15	42,05	37,50	97,35	99,70
16	18,50	/	40,30	39,97	98,77	/
18	17,25	19,00	40,10	40,20	97,55	99,30
21	18,30	19,35	40,50	39,95	98,75	99,80
D 13	18,70	/	41,50	(39,80)	(100,00)	/
D 12	18,70	/	41,60	(39,70)	(100,00)	/
D 14	18,90	/	42,80	(38,30)	(100,00)	/

Die geklammerten Werte beim NH_3 sind als Rest zu 100 % errechnet.
Dementsprechend sind die geklammerten Gesamt - % -Angaben theoretisch.

Aufgrund der beiden verschiedenen Ti-Werte ergeben sich z w e i i n d i r e k t ermittelte NH_3 -Werte; der obere entspricht dem Ti^{3+} -Wert, der untere dem $\text{Ti}^{\text{Ges.}}$ -Wert.

D - Diplomarbeit

Ti ³⁺	Molverhältnis					Anmerkungen
	Cl	NH ₃	Ti ³⁺ es.	Cl	NH ₃	
1	3,00	6,00	1	3,00	6,00	
1	2,99	5,55	1	2,69	4,73	für Abbau Nr. 6,7,8
1	3,05	5,62	1	2,80	4,95	
1	3,25	7,04	1	2,85	5,83	
1	3,08	5,75	1	2,85	5,10	für Abbau Nr. 10
1	3,06	5,89	1	2,80	5,38	
1	3,00	7,05	1	2,89	6,81	für Abbau Nr. 11,12
1	3,19	5,93	1	2,82	5,24	
1	2,94	6,15	/	/	/	für Abbau Nr. 13,15, II (isotherm)
1	3,14	6,55	1	2,85	5,95	
1	2,99	6,13	1	2,83	5,80	für Abbau Nr. I (isotherm)
1	3,00	6,00	/	/	/	
1	3,00	5,97	/	/	/	
1	3,05	5,72	/	/	/	

Analysen des Fritten-Produktes der $\text{TiBr}_3 / \text{NH}_3$ - Reaktion

Nr.	Ti^{3+}	TiGes.	Br	NH_3	Gesamt - %	
	%	%			(Ti^{3+})	(TiGes.)
theor.	12,29	12,29	61,50	26,21	100,00	100,00
2	12,20	13,45	63,16	(25,00) (23,70)	(100,00)	(100,00)
3	11,80	12,70	60,65	(27,60) (26,70)	(100,00)	(100,00)
5	11,10	12,00	59,16	(30,00) (29,00)	(100,00)	(100,00)
6	11,90	12,20	59,70	(28,40) (28,10)	(100,00)	(100,00)
7	12,42	13,30	62,10	(25,38) (24,60)	(100,00)	(100,00)
9	12,10	12,70	62,00	25,20	99,30	99,90
15	12,29	12,90	63,40	24,10	99,75	100,40
16	12,13	12,79	62,65	22,95	97,73	98,39
17	12,37	13,03	62,95	23,35	98,67	99,33
18	12,30	13,20	63,20	23,50	99,00	99,90
19	12,06	12,90	62,50	24,85	100,00	100,25
20	/	12,50	58,90	29,45	/	100,90
21	11,60	12,95	62,80	24,15	98,55	99,90

Hinsichtlich der geklammerten Werte vgl. die entsprechende Tabelle für die Reaktion $\text{TiCl}_3 / \text{NH}_3$ (S.)

i3+	Molverhältnis					Anmerkungen
	Br	NH ₃	TiGes.	Br	NH ₃	
1	3,00	6,00	1	3,00	6,00	
1	3,08	5,77	1	2,79	4,95	
1	3,08	6,58	1	2,87	5,92	
1	3,20	7,70	1	2,95	6,80	
1	3,01	6,73	1	2,93	6,48	
1	3,00	5,75	1	2,80	5,21	
1	3,07	5,87	1	2,93	5,60	
1	3,09	5,50	1	2,95	5,25	
1	3,10	5,32	1	2,94	5,05	
1	3,05	5,31	1	2,90	5,04	
1	3,08	5,38	1	2,88	5,02	Magn.Messungen Nr. 1
1	3,11	5,80	1	2,91	5,42	Magn.Messungen Nr. 3, 4
/	/	/	1	2,82	6,64	
1	3,25	5,86	1	2,91	5,25	Magn.Messungen Nr. 6

Extraktionsversuche; Analysen der Sekundärprodukte

Nr.	Frittenprodukt		Sekundärprodukt		mögliche Zusammensetzung des Sekundärproduktes	Zahl d. Extrakt.
	Tl	Br	Tl	Br		
15/1	1	3,09	1	3,14	Tl Br _{3,09} (NH ₃) _{5,50} + 0,05 NH ₄ Br + 0,13 NH ₃	7
2	1	2,95	1	3,87	Tl Br _{2,95} (NH ₃) _{5,25} + 0,92 NH ₄ Br	
16/1	1	2,94	1	5,22	Tl Br _{2,94} (NH ₃) _{5,05} + 2,28 NH ₄ Br + 0,58 NH ₃	28
2	1	2,94	1	3,24	Tl Br _{2,94} (NH ₃) _{5,05} + 0,30 Br	
28	1	2,94	1	2,96	Tl Br _{2,94} (NH ₃) _{5,05} - 0,33 NH ₃	
17/1	1	2,90	1	4,40	Tl Br _{2,90} (NH ₃) _{5,04} + 1,50 NH ₄ Br + 0,09 NH ₃	7
2	1	2,90	1	3,13	Tl Br _{2,90} (NH ₃) _{5,04} + 0,23 NH ₄ Br + 0,11 NH ₃	
7	1	2,90	1	2,95	Tl Br _{2,90} (NH ₃) _{5,04} + 0,05 NH ₄ Br + 0,71 NH ₃	
18/1	1	2,88	1	3,45	Tl Br _{2,88} (NH ₃) _{5,02} + 0,35 NH ₄ Br + 0,22 Br	7
2	1	2,88	1	3,27	Tl Br _{2,88} (NH ₃) _{5,02} + 0,16 NH ₄ Br + 0,23 Br	
3	1	2,88	1	3,28	Tl Br _{2,88} (NH ₃) _{5,02} + 0,32 NH ₄ Br + 0,08 Br	

6	1	2,88	5,02	1	2,93	5,61	Ti Br ₂ ,88 (NH ₃) ₅ ,02 + 0,05 NH ₄ Br + 0,54 NH ₃	
21	1	2,91	5,25	1	3,20	5,18	Ti Br ₂ ,91 (NH ₃) ₅ ,25 - 0,07 NH ₄ Br + 0,29 Br	7

analog für Chlorid - Produkte

16	1	2,95	6,08	1	19	19	Ti Cl ₂ ,95 (NH ₃) ₆ ,08 + 13 NH ₄ Cl + 3 Cl	
17/1	1	3,00	6,00	1	50	50	Ti Cl ₃ ,00 (NH ₃) ₆ ,00 + 45 NH ₄ Cl + 2 Cl	4
2	1	3,00	6,00	1	7	10	Ti Cl ₃ ,00 (NH ₃) ₆ ,00 + 4 NH ₄ Cl	2
3	1	3,00	6,00	1	6	12	Ti Cl ₃ ,00 (NH ₃) ₆ ,00 + 3 NH ₄ Cl + 3 NH ₃	5

Modell der $\text{Ti}(\text{hal})_3 / \text{NH}_3$ - Extraktionen

am Beispiel der Extraktion von $\text{TiBr}_3 / \text{NH}_3$ bei Ansatz 16

Vol. fl. NH_3 [ml]	Rückstand [g]	Konzentration [g/l]	Analyse d. Rückstands			Molverhältnis		
			Ti %	Br %	NH_3 %	Ti	Br	NH_3
43	0,1623	3,8	7,99	69,55	(22,46)	1	5,22	7,91
50	0,1121	2,0	12,21	66,10	(21,69)	1	3,24	4,99
51	0,1025	2,0	14,17	65,45	(20,28)	1	2,77	4,32
56	0,1692	3,3	14,11	63,70	(22,19)	1	2,71	4,42
56	0,1674	3,0	13,33	63,90	(22,77)	1	2,88	4,82
56	0,1799	2,9	13,83	63,68	(22,49)	1	2,76	4,58
52	0,0692	1,3	14,74	62,98	(22,28)	1	2,57	4,27
52	0,0587	1,1	13,27	61,10	(25,63)	1	2,76	5,44
53	0,0627	1,2	14,35	63,40	(22,25)	1	2,65	4,37
52	0,0817	1,6	14,40	64,85	(20,75)	1	2,70	4,06
53	0,1256	2,4	13,26	63,70	(23,04)	1	2,88	4,89
57	0,1895	3,3						
57	0,1960	3,4						
58	0,1634	2,8	13,33	64,70	(21,97)	1	2,92	4,64
58	0,2071	3,6						
586 *	1,4377	2,5	13,17	66,40	(20,43)	1	3,03	4,37
178 **	0,4642	2,6	13,13	64,80	(22,07)	1	2,96	4,72

* 10 Extraktionen ** 3 Extraktionen

Die geklammerten Werte für % NH_3 sind als Rest zu 100 % errechnet.

den theoretischen zu liegen. Daß jedoch der Ti^{ges} -Wert dazu noch etwas größer ist als der theoretische Wert, kann möglicherweise durch Fe-Verunreinigung verursacht sein (vgl. dazu auch MAY⁽³⁴⁾).

Das TiO_2 , das durch Verglühen des Kupferronat-Niederschlags erhalten wurde, wies geringfügige braune Stellen auf, die sich nach Aufschluß der Probe (mit $K_2S_2O_7$) und anschließender Analyse als eisenhaltig ergaben.

Nach Zusatz von KCNS zur salzsauren Lösung dieser Probe konnte durch colorimetrischen Vergleich mit einer entsprechenden Testlösung ein Eisengehalt von etwa 0,5 % bezüglich des vorhandenen Titans geschätzt werden. Dies entspricht etwa dem Reinheitsgrad des Titanpulvers, das für die Darstellung von $TiBr_4$ verwendet worden war^(x). Zusammengekommen verbleiben also für den Anteil Ti^{4+} in den Produkten etwa 0,8 bis 1 % (s.auch S.43).

Im wesentlichen analoge Verhältnisse findet man bei den Analysenergebnissen der Frittenprodukte vor (Tab.32 und 34).

Unter der berechtigten Annahme, daß Oxydation während der Versuche so gut wie ausgeschlossen war, kann man die bei den Ti^{3+} -Werten deutlich erkennbaren größeren Abweichungen nach unten hin gegenüber denjenigen bei den Trihalogeniden doch plausibel erklären, wenn man gewisse Ammonolyse-Erscheinungen berücksichtigt (s.folgenden Abschnitt). Daß andererseits auch der Ti^{ges} -Wert - aber nach oben hin - eine ziemlich stärkere Abweichung aufweist als bei den Trihalo-

(x) Der Reinheitsgrad des Titanpulvers von 99,5 % wurde durch eigene Analysen bestätigt.

genid-Analysen, kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls auf die Auswirkung von Ammonolyse zurückgeführt werden.

Pauschal betrachtet ergibt sich für die Frittenprodukte eine Differenz zwischen Ti^{3+} - und Ti^{ges} -Wert, die beim Hexammin-chlorid fast viermal so groß ist wie die beim reinen Trichlorid, wohingegen der Unterschied bei den entsprechenden Bromverbindungen nur etwa das Doppelte beträgt.

Im folgenden wird versucht, diese Sonderlichkeit, die offensichtlich nicht mehr durch Analysefehler erklärbar ist, vernünftig zu deuten.

Tabelle 38 gibt einen Überblick über eine zusammenhängende Extraktionsreihe und deren Auswertung. Aus der vorletzten Spalte (Mole Br) ist klar ersichtlich, daß die erste Extraktion weit mehr Br^- liefert, als der Zusammensetzung des Frittenproduktes (vgl.Tab.34) entspricht. Bereits bei der zweiten Extraktion liegt der Br^- - Wert nahe dem für das Frittenprodukt, um dann ab der dritten Extraktion bis zur 28. mit diesem recht gut übereinzustimmen. Bei den übrigen Versuchen findet man ganz analoge Verhältnisse (s.Tab.36).

Die Beobachtungen anderer Forscher^(x) bei analogen Versuchen, daß durch NH_3 eine Ammonolyse der Metallhaloge-

(x) z.B. Fowles u.Pollard^(1,49), Fowles u.Nicholls⁽⁶⁾,
Ruff u.Eisner⁽²⁾, May⁽³⁴⁾

nide stattfindet und das dadurch gebildete Ammoniumhalogenid als leicht löslich in flüssigem NH_3 mit diesem extrahiert wurde, gaben die Anregung, die hier auftretenden Erscheinungen in diesem Sinne zu untersuchen und zu deuten.

Bei Versuch 15 (s.Tab.36 sowie auch S.23) wurden die nach dem Verdampfen des NH_3 verbleibenden unterschiedlichen Rückstandsanteile getrennt untersucht: 15/1 ist das lockere gräulich-rosa Produkt (Bodenkörper), 15/2 der weiße Wandbelag. Da die Analyse in beiden Fällen dreiwertiges Titan anzeigt, liegt es nahe, dies einem gewissen Anteil Frittenprodukt zuzuschreiben, welches im flüssigen NH_3 gelöst war.

Legt man diese Überlegung einer möglichen Gesamtzusammensetzung des Rückstandes zugrunde und faßt die übrigen bleibenden Atomanteile als zu NH_4Br gehörig auf, so kommt man zu einem recht plausibel erscheinenden Resultat (s.Tab.36 Spalte 8):

Damit besteht der gräulich-rosa Bodenkörper so gut wie vollständig aus Frittenprodukt, wohingegen der weiße Wandbelag zum größten Teil NH_4Br enthält.

Dies steht gut im Einklang mit der Reihenfolge, in der die verschiedenen Niederschläge beim Verdampfen des NH_3 ausgefallen waren: Wegen der geringen Löslichkeit des Frittenprodukts in flüssigem NH_3 fällt es also zuerst aus und sinkt infolge seines vergleichsweise großen Gewichts zu Boden. Das Ammoniumbromid, das in flüssigem NH_3 hingegen gut löslich ist (vgl.dazu z.B. May⁽³⁴⁾), scheidet sich erst zuletzt und allmählich aus und setzt sich demnach an der Wandung des Gefäßes fest.

Bei den übrigen Extraktionsversuchen beobachtete man die gleichen Ausfällungserscheinungen und kam dementsprechend auch zu analogen Ergebnissen (s.Tab.36).

Die Extraktionen bei der $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ -Reaktion verliefen ganz ähnlich denen bei der $\text{TiBr}_3/\text{NH}_3$ -Umsetzung. Sie unterschieden sich nur insofern von diesen, als hierbei schon visuell eine weitaus geringere Löslichkeit des Frittenproduktes in flüssigem NH_3 festgestellt werden konnte. Dies wurde durch die quantitative Untersuchung der Rückstände im Extraktionsgefäß gut bestätigt: Da NH_4Cl in flüssigem NH_3 nahezu ebenso gut löslich ist wie NH_4Br , das $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ -Produkt jedoch sehr viel weniger als das entsprechende Amminbromid, findet man im Rückstand der Amminchlorid-Extraktionen einen sehr großen Überschuß an NH_4Cl (s.Tab.37). Doch auch hier strebt die Zusammensetzung des Rückstandes offensichtlich bereits nach den ersten vier Extraktionen derjenigen des reinen Frittenproduktes zu, sodaß zwischen der Reaktion $\text{TiCl}_3 + \text{NH}_3$ und $\text{TiBr}_3 + \text{NH}_3$ aller Wahrscheinlichkeit nach kein wesentlicher Unterschied besteht.

Die in Spalte 8 der Tab.37 bzw. 36 bisweilen auftretenden zusätzlichen Anteile NH_3 bzw. Halogen sind praktisch für die Klärung des Phänomens ohne Bedeutung (vgl. dazu z.B. MAY⁽³⁴⁾).

Es erscheint verblüffend, nach einem anfänglich ziemlich viel höheren Titan:Halogen-Verhältnis in den Extraktionsprodukten - woraus man zunächst einmal auf Ammonolyse der Metallhalogenide schließen möchte - trotzdem

im extrahierten Frittenprodukt das ursprüngliche Verhältnis Titan : Halogen unverändert vorzufinden. Hätte tatsächlich Ammonolyse des $TiCl_3$ oder irgendwelcher seiner NH_3 -Zwischenverbindungen stattgefunden, müßte logischerweise die zurückbleibende Substanz weniger Halogen enthalten.

Diese Eigentümlichkeit in Verbindung mit der Tatsache, daß im Extraktionsrückstand doch vergleichsweise wenig Ammoniumhalogenid enthalten ist und zudem bereits nach den ersten drei bis vier Extraktionen das ursprüngliche Verhältnis Titan : Halogen erreicht wird, rückt folgende Deutung in den Bereich des Möglichen:

Nach dem auf Seite 13 über TiX_4 -Anteile in den Trihalogeniden Gesagten und aufgrund der Analysen (s.Tab.30 und 31) Erhärteten kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die TiX_3 -Ausgangssubstanzen etwa 0,8 - 1 % TiX_4 enthalten. Diese werden nachgewiesenermaßen^(x) in flüssigem NH_3 leicht ammonolysiert, auch bereits bei Temperaturen um etwa -50 bis $-60^\circ C$. Die Ammoniumhalogenide im Extraktionsrückstand entstammen also sicherlich dieser Ammonolyse-Reaktion^(xx).

Andererseits werden dabei Amidhalogenide gebildet^(x) der Zusammensetzung $TiX_2(NH_2)_2$ und $TiX(NH_2)_3$ sowie $Ti(NH_2)_4$ ^(xxx). Ferner ist die Entstehung von Anionenkom-

(x) vgl.Fowles u.Pollard⁽¹⁾, Fowles u.Nicholls⁽⁶⁾ sowie Ruff u.Eisner⁽²⁾

(xx) SCHUMB u.SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ "waschen" ebenfalls NH_4Cl aus, untersuchen und deuten diesen Effekt aber nicht. Es dürfte sich bei ihnen wohl auch um $TiCl_4$ -Ammonolyse gehandelt haben.

(xxx) vgl. Stähler⁽⁴⁾ sowie Rosenheim u.Schütte⁽⁷⁾

plexen der Art $[\text{Ti}(\text{NH}_2)_x \text{X}_{6-x}](\text{NH}_4)_2^{(x)}$ nicht unwahrscheinlich. Jedenfalls ist die Ammonolyse in diesem System sehr komplexer Natur, aber es scheint doch gewiß zu sein, daß die Löslichkeit der Titan(IV)-amidhalogenide in flüssigem NH_3 wie die der entsprechenden TiX_3/NH_3 -Verbindungen sehr viel geringer ist als die der Ammoniumhalogenide. FOWLES u. POLLARD⁽¹⁾ bestätigen nicht nur dieses, sondern darüberhinaus sogar die fast völlige Unlöslichkeit z.B. der Titan(IV)-amidchloride. Es erscheint sicher berechtigt, die bei den TiX_3/NH_3 -Verbindungen gefundenen Lösungsverhältnisse (vgl. S. 42 sowie 47) auch für die Amidhalogenide des vierwertigen Titans anzunehmen (sofern analoge Versuchsbedingungen vorliegen), sodaß demzufolge die Titan(IV)-amidbromide eine bereits geringe Lösungstendenz aufweisen sollten^(xx).

Betrachtet man die Analysenergebnisse der Frittenprodukte vom Gesichtspunkt des oben Gesagten aus, so lassen sich die auf S. 40 erwähnten $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{\text{ges}}$ -Differenzen verhältnismäßig zwanglos deuten:

Bei den TiX_3 -Analysen (s. Tab. 30 und 31) wurden als Ursache dieser Differenzen geringe TiX_4 -Anteile sowie ein gewisser Gehalt an entsprechenden Eisenverbindungen verantwortlich gemacht. Daraus resultiert eine nur gering-

(x) analog der unter ähnlichen Bedingungen von SCHMITZ-DUMONT⁽⁴¹⁾ dargestellten Verbindung $[\text{Ti}(\text{NH}_2)_2(\text{OR})_4]\text{K}_2$

(xx) Die eigenen Beobachtungen bestätigen diese Annahme; vgl. auch z.B. Fowles u. Nicholls⁽⁶⁾⁽⁴²⁾ sowie May⁽³⁴⁾.

fügige Erhöhung des Ti^{ges} -Wertes, da die TiX_4 -Anteile (durch Erhöhung des Molgewichts, das in die Berechnung des theoretischen Ti-Wertes eingeht) einerseits einen Minusfehler bewirken, andererseits aber durch das Erscheinen von Fe_2O_3 im TiO_2 -Glührückstand (Auswage) ein Plusfehler entsteht.

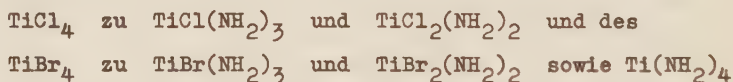
Bei den Frittenprodukten kommt nun noch hinzu, daß infolge der Unlöslichkeit der Titan(IV)-amidchloride in flüssigem NH_3 gegenüber einer doch merklichen Löslichkeit der $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ -Verbindung mit zunehmender Zahl der "Waschungen" eine allmähliche Anreicherung der ersteren erfolgt. Man findet folglich weniger Ti^{3+} als im reinen Trichlorid, wohingegen aber jetzt der oben erwähnte Minusfehler (infolge Ti^{4+}) wegen der Erniedrigung des Molgewichts (die Titan(IV)-amidchloride sind wesentlich leichter als das $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$) zu einem Plusbetrag für Ti^{ges} wird, der sich mit dem Plus infolge des Fe_2O_3 -Anteils im TiO_2 summiert, sodaß ein noch größerer Ti^{ges} -Plusfehler erscheint als bei den TiCl_3 -Analysen.

Beim $\text{TiBr}_3/\text{NH}_3$ -Frittenprodukt liegen die Verhältnisse völlig analog, lediglich mit dem Unterschied, daß wegen der größeren Löslichkeit der Titan(IV)-amidbromide in flüssigem NH_3 (vgl.S.44) im Endeffekt die $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{\text{ges}}$ -Differenz geringer ist (vgl.S.40).

Als Stütze der im vorhergehenden durchgeführten Überlegungen hinsichtlich der Ammonolyse von TiX_4 -Anteilen wurde eine Modellrechnung durchgeführt. Ausgangspunkt war die Annahme, daß etwa 0,8 % TiX_4 in den Trihalogeniden enthalten ist (vgl.S.39). Mit Kenntnis der Menge des eingegebenen

Trihalogenids, des ausgewogenen Sekundärproduktes sowie der analytisch bestimmten Mengen Titan und Halogen im Sekundärprodukt wurde zunächst der dem Titan für die Bildung von $\text{TiX}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ zuzuordnende Anteil Halogen errechnet (a). Dann wurde angenommen, daß vom TiX_4 -Anteil infolge stufenweiser Ammonolyse 1, 2 bzw. 3 Atome Halogen über das gebildete Ammoniumhalogenid in das Sekundärprodukt gelangt sind und jeweils die entsprechende Menge berechnet (b), (c), (d). Nun wurde jeweils (a) mit (b), (c) und (d) summiert und die einzelnen Ergebnisse mit der analytisch ermittelten Gesamtmenge Halogen verglichen.

Das Ergebnis war sehr befriedigend und zeigte, daß für die Annahme einer Ammonolyse des



die verglichenen Mengen Halogenid bis auf wenige Prozente übereinstimmten.

Für die Deutung der Ergebnisse in Tab.36 und 37 muß noch eine andere Möglichkeit außer derjenigen einer Ammonolyse von TiX_4 -Anteilen diskutiert werden.

FOWLES u. Mitarb.⁽⁴³⁾ haben bei Untersuchungen am System VX_3/NH_3 zeigen können, daß das vermeintliche Hexammin $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ in Wirklichkeit eine Mischung aus $\text{V}(\text{NH}_2)_2\text{X}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{X}$ darstellt^(x). Im Hinblick auf die Röntgenuntersuchungen und die thermischen Zersetzungsversuche an den eigenen Substanzen kann die Möglichkeit, daß es sich

(x) vgl. dazu auch Brager⁽³⁾

bei den hier dargestellten Titan-Hexamminhalogeniden ebenfalls um solcherart Mischprodukte handelt, mit gutem Gewissen verneint werden.

Aufgrund der bisher durchgeführten Untersuchungen und Überlegungen anhand der Ergebnisse kann wohl mit ziemlicher Sicherheit ausgesagt werden, daß bei der Reaktion $\text{TiX}_3 + \text{NH}_3$ keine Ammonolyse der dreiwertigen Stufe stattfindet, vielmehr unter den gewählten Versuchsbedingungen in guter Näherung die erwarteten Verbindungen vom Typ $\text{TiX}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ erhalten wurden (vgl. auch Kapitel C).

Die Löslichkeit der Titan(III)-hexamminhalogenide in flüssigem NH_3 bei etwa -70° beträgt für das

$$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \quad \sim 3 \cdot 10^{-4} \quad \text{mol/l}$$

$$\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \quad \sim 5 \cdot 10^{-3} \quad \text{mol/l.}$$

III) Magnetische Untersuchungen

a) Allgemeines

Verbindungen des dreiwertigen Titans sollten sich aufgrund des einen 3d-Elektrons am Ti^{3+} -Ion paramagnetisch verhalten und gemäß der reinen Spinformel $\mu_{eff} = [4S(S+1)]^{1/2}$ mit $S = 1/2$ ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1,73$ [B.M.] (=BOHRschen Magnetonen) besitzen.

Für streng oktaedrische Komplexe gibt KOTANI⁽⁴⁴⁾ eine Beziehung zwischen dem effektiven magnetischen Moment und der Temperatur an,

$$[1] \quad \mu_{eff}^2 = \frac{8 + (3x-8) e^{-3/2 x}}{x (2 + e^{-3/2 x})} \quad \text{mit } x = \frac{A}{k \cdot T},$$

wobei A die Spin-Bahn-Kopplungskonstante, k die BOLTZMANN-konstante und T die absolute Temperatur bedeuten.

Für Titan(III)-Komplexe oktaedrischer Symmetrie würde sich mit $A = 154 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 293, 195$ und $95^\circ K$ danach eine starke Temperaturabhängigkeit des μ_{eff} -Wertes ergeben ($1,87 - 1,70 - 1,29$ [B.M.]) und damit nach dem CURIE-WEISSschen Gesetz eine WEISSsche Konstante $\Theta = -250^\circ$.

Bei den meisten bisher untersuchten Komplexen mit Ti^{3+} als Zentralion wurde temperaturabhängiger Paramagnetismus gefunden, jedoch war der Gang der μ_{eff} -Werte sowie die WEISSsche

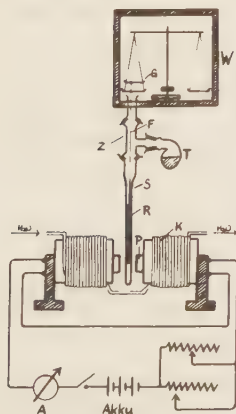
Konstante wesentlich geringer, als die KOTANI-Gleichung es forderte; auch wurde in keinem Fall für den μ_{eff} -Wert bei Raumtemperatur eine solch große Plus-Abweichung festgestellt.^(x)

Es war daher sehr naheliegend, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Titan(III)-hexamminhalogenide auch in dieser Richtung zu untersuchen.

b) Methode

Im Prinzip liegt der Berechnung der μ_{eff} -Werte die Gewichts-differenz der Substanz zugrunde, die diese beim Einschalten des magnetischen Feldes gegenüber dem feldfreien Raum erfährt. Dies führt zwangsläufig zur Methode einer Wägung, wobei sich die Substanz wahlweise im magnetischen Feld veränderlicher Feldstärke oder außerhalb befinden muß.

Das bekannteste und einfachste Verfahren für feste Substanzen ist das mittels der



- W = Waage
- Gi = Glashalter für das Substanzröhrchen
- F = Aufhängefaden für Substanzröhrchen
- R = Substanzröhrchen aus Quarz
- Z = Zwischenstück mit Kugelschliffen
- S = Schutzrohr für das Substanzröhrchen
- T = Trocknispistole, mit P_2O_5 gefüllt
- P = Pole des Elektromagneten
- K = Kühlschlange
- A = Amperemeter

GOUY'schen Waage, das auch hier angewandt wurde(s.Abb.). Dabei befindet sich die Substanz in einem zugschmolzenen schmalen zylindrischen Quarzröhrchen, das, am Lastarm einer sehr empfindlichen Waage (Genauigkeit etwa 10 μ) befestigt,

(x) Götz⁽²⁴⁾ gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der meisten bisher magnetisch vermessenen Titan(III)-Verb.

mit seinem unteren Ende genau zwischen die Pole eines starken Elektromagneten (bis etwa 5000 Gauß) senkrecht zu hängen kommt. Eine genaue Beschreibung des Gerätes sowie der Methode gibt BUSCHBECK⁽⁴⁵⁾.

Die Substanz wurde unter den auf S.21 beschriebenen Bedingungen und Vorsichtsmaßregeln in die Quarzröhrchen eingefüllt. Beim Zuschmelzen befand sich das Röhrchen bis auf ein kurzes Stück am offenen Ende in festem CO_2 .

Vom Hexamminchlorid wurden von 3 verschiedenen Darstellungsansätzen je zwei Röhrchen, vom Hexamminbromid von 4 verschiedenen Produkten je 1 bzw. 2 Röhrchen vermessen.

Die Feldstärken wurden bei 8, 9, 10 und 11 Ampère zwischen 3500 und 4700 Gauß verändert und zwar jeweils bei 3 Temperaturen: 295, 195 und 95°K. Jedes Röhrchen kam bei ein und derselben Feldstärke und Temperatur dreimal zur Messung.

T = 195°K wurde durch einen Brei aus festem CO_2 und Methanol erzeugt,

T = 95°K durch flüssigen Sauerstoff.

Als Behälter für diese Kühlbäder diente ein Spezialdewargefäß.

c) Auswertung der Messungen

Aus den gemessenen Gewichts-differenzen läßt sich in der üblichen Weise die paramagnetische Suszeptibilität berechnen:

$$[2] \quad \chi_{m,g} = \frac{2 \cdot P \cdot l \cdot M}{1,019 H_m^2 \cdot g} \quad \text{mit} \quad \chi_{m,g} = \chi_{m,p} + \chi_{m,d}$$

Dabei bedeuten:

$\chi_{m,g}$	= Gesamt-Molsuszeptibilität	[cm ³]
$\chi_{m,p}$	= paramagnetische Molsuszeptibilität	[cm ³]
$\chi_{m,d}$	= diamagnetische Molsuszeptibilität	[cm ³]
P	= gemessene Gewichts-differenz	[mg]
l	= Höhe der Substanz im Röhrchen	[cm]
M	= Molgewicht der Substanz	[g]
g	= Gewicht der Substanz	[g]

Der Faktor 1,019 resultiert aus der Umrechnung von dyn in mg.

Die diamagnetischen Inkremente wurden Tabellen entnommen:

Ti ³⁺	: $\chi_{m,d}$	= - 9	• 10 ⁻⁶	[nach KLEMM ⁽⁴⁶⁾]
Cl ⁻	: $\chi_{m,d}$	= - 23	• 10 ⁻⁶	["]
Br ⁻	: $\chi_{m,d}$	= - 31	• 10 ⁻⁶	[nach PACAULT ⁽⁴⁶⁾]
NH ₃	: $\chi_{m,d}$	= - 14,5	• 10 ⁻⁶	[nach HUSTER ⁽⁴⁷⁾]

$\chi_{m,d}$ ergab sich dann als Summe der Einzelinkremente entsprechend deren Molzahlen aufgrund der Analyse.

Mit $\chi_{m,p}$ erhält man aus der LANGEVINschen Beziehung die μ_{eff} -Werte:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu}{\mu_0} \quad [\text{B.M.}]$$

mit $\mu = (3 \cdot R T \cdot \frac{1}{N_L} \cdot \chi_{m,p})^{1/2} \quad [\text{erg} \cdot \text{gauss}^{-1}]$

und $\mu_0 = \frac{e \cdot h}{4 \pi m c} = 9,26 \cdot 10^{-21} \quad [\text{gauss} \cdot \text{cm}^3]$

In diesen Gleichungen bedeuten

- R = allgemeine Gaskonstante
- T = absolute Temperatur
- N_L = LOSCHMIDTsche Zahl
- e = elektrische Elementarladung
- h = PLANCKsches Wirkungsquantum
- m = Masse des Elektrons
- c = Lichtgeschwindigkeit

Nach Vereinfachung durch Zusammenfassung der Konstanten zu

$$K = \frac{(3 \cdot R)^{1/2}}{N_L \cdot \mu_0} = 2,84$$

kommt man zur Rechenform

[3] $\mu_{\text{eff}} = 2,84 (\chi_{m,p} \cdot T)^{1/2} \quad [\text{B.M.}] .$

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität wurde anhand des CURIEschen Gesetzes $\chi_{m,p} = C/T$ geprüft und nach deren Bestätigung (Gang der C-Werte) unter Verwendung der CURIE-WEISSschen Beziehung $\chi_{m,p} = K/(T-\Theta)$ die Größen K und Θ errechnet^(x). Die Ergebnisse sind in Tab.55 sowie Abb.54/1-3 enthalten.

(x) Dies erfolgte nach Umformung zu $1/\chi_{m,p} = -\Theta/K + T/K$ mittels Ausgleichsrechnung nach dem bei KÜSTER-THIEL-FISCHBECK⁽⁴⁸⁾ angegebenen Schema.

d) Ergebnisse und Diskussion

Wie aus Tab.55 ersichtlich ist, stimmen die $\chi_{m,p}$ -Werte für eine Temperatur bei den verschiedenen Produkten der Hexamminchloride wie auch bei denen der Hexamminbromide recht gut überein. Der geringe Unterschied zwischen entsprechenden Temperaturen beider Versuchsreihen hat keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis.

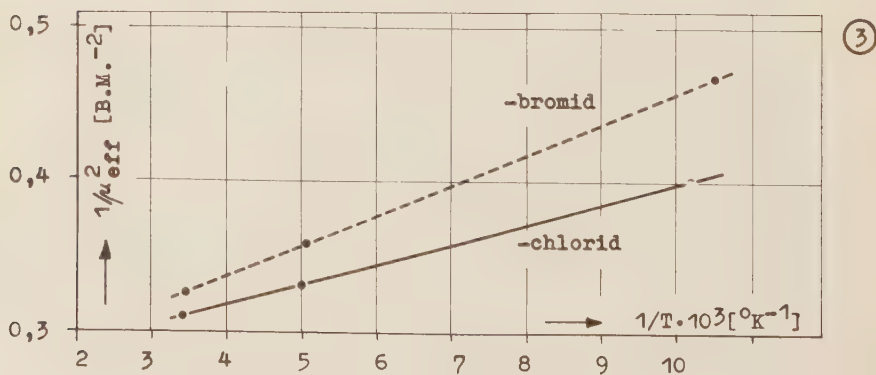
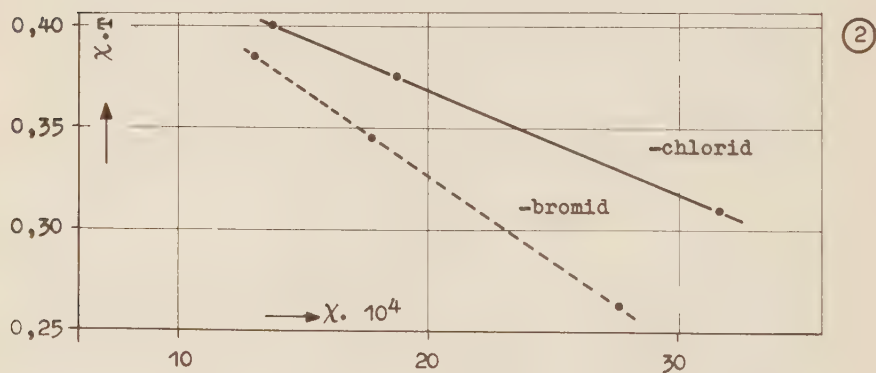
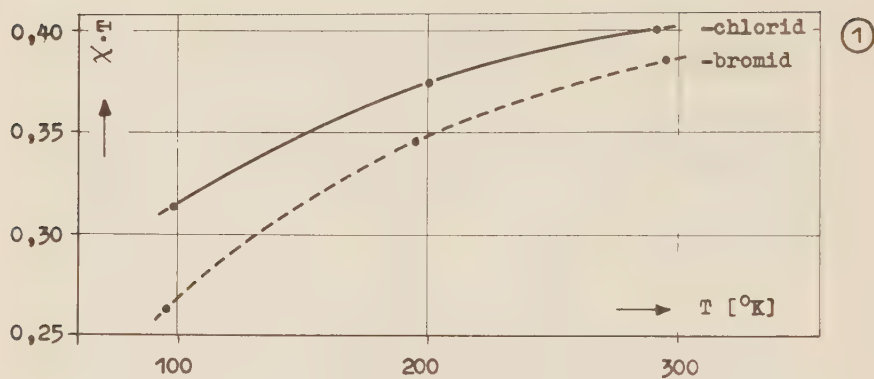
Die Fehlerangabe in Reihe 7 der Tab.55 bezieht sich auf die Streuung der Einzelwerte und bedeutet den mittleren Fehler des Mittelwertes (der Mittelwert resultierte aus 36 Einzelwerten für das Hexamminchlorid bzw. 48 für das Hexamminbromid; die Zahlen in den Reihen 3-6 sind bereits Zwischen-Mittelwerte für jeweils eine Substanzprobe). Er wurde in der üblichen Weise nach

$$F_m = \sqrt{\frac{\sum (f^2)}{n(n-1)}}$$

berechnet, wobei f der Einzelfehler und n die Anzahl der Messungen bedeuten. Reihe 8 der Tab.55 gibt diesen mittleren Fehler des Mittelwertes in % an.

Die Zahlen in Reihe 9 der Tabelle bedeuten den Fehler aufgrund der Meßungenauigkeit in %. Er wurde nach der differentiellen Form der Gleichung [2] (S.51) berechnet unter der Annahme folgender Einzelabweichungen:

$dP = 0,04$ mg, $dl = 0,05$ cm, $dg = 0,002$ g und $dH = 50$ Gauß.
Entsprechendes gilt für die Fehlerangaben bei den μ_{eff} -Werten.



Magnetische Messungen

	TiCl ₃ · 6 NH ₃				TiBr ₃ · 6 NH ₃			
Temperatur [°K]	293	200	98	295	195	95		
$\chi_{\text{mol}}^{\text{para}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3]$ (Meßwerte)	1350 1376 1381	1845 1839 1860	3238 3212 3204	1316 1300 1306 1359	1718 1715 1691 1789	2809 2763 2765 3000		
Mittelwert ($\chi_{\text{mol}}^{\text{para}}$)	1369 ± 8	1848 ± 7	3218 ± 8	1320 ± 8	1728 ± 10	2834 ± 25		
Fehler - % (Str.d.E.W.)	1,2	0,8	0,5	1,2	1,2	1,8		
Fehler - % (Meßfehler)	7	5	4	7	5	4		
$\chi_{\text{mol}}^{\text{para}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3]$ $\mu_{\text{eff.}}$ [B.M.]	1363 1,80	1874 1,74	3180 1,58	1306 1,76	1775 1,67	2771 1,46		
Fehler - % (x)	0,7	0,7	0	0,8	1,3	2,2		
Fehler - % (xx)	1,5	2	4	1,5	2	4		
K	0,464			0,494				
G	- 48 ± 2			- 83 ± 3				

(x) Streuung der Einzelwerte

(xx) Meßgenauigkeit

Die Werte für μ_{eff} sind ebenfalls befriedigend. Für Raumtemperatur liegt er bei beiden Verbindungen nur wenig über dem zu erwartenden von 1,73 [B.M.]. Da sich diese Abweichung innerhalb der Fehlergrenze bewegt, könnte man sie der normalen Streuung der Einzelwerte sowie einer Meßungenauigkeit zuschreiben. Die Tatsache jedoch, daß es sich nur um einen Plusfehler handelt und der Wert für 200°K beim Hexamminchlorid sogar noch über demjenigen liegt, der für Raumtemperatur gefordert wird, weist ziemlich eindeutig auf eine Gesetzmäßigkeit hin.

Die starke Temperaturabhängigkeit der μ_{eff} -Werte, die beim Hexamminbromid größer ist als beim Hexamminchlorid^(x) (vgl. auch die Θ -Werte), entspricht ebenfalls den Erwartungen (s. auch S. 48). Eingehende Diskussion s. S. 107

Die in Abb. 44/1-3 wiedergegebenen Kurven veranschaulichen noch einmal deutlich den gefundenen Sachverhalt. Die Auftragung $1/\mu_{\text{eff}}^2 = f(1/T)$ im Diagramm 3 basiert auf einer Umformung der Gleichung [3] zu

$$[3] \quad \frac{1}{\mu_{\text{eff}}^2} = \frac{1}{2,84^2 \cdot K} - \frac{\Theta}{2,84^2 \cdot K} \cdot \frac{1}{T}$$

(x) Dies entspricht den Befunden von GÖTZ⁽²⁴⁾ bei den entsprechenden Titan(III)-hexafluorokomplexen sowie den Verbindungen $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$ und $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$ (IPA = Isopropylalkohol).

IV) Thermische Zersetzung (Abbau) des $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$

a) Allgemeines

Die Ammoniakate sind im allgemeinen sehr unbeständig und zersetzen sich bereits bei Temperaturen dicht oberhalb ihres Existenzbereichs unter Abgabe von gasförmigem NH_3 . Diese Erscheinung bietet die Möglichkeit, solche Substanzen "tensimetrisch" zu untersuchen und aus den Druck/Temperatur-Verhältnissen einerseits sowie der Zusammensetzung der Gasphase und der festen Phase andererseits gewisse Rückschlüsse auf die Existenz von Zwischenverbindungen, auf den Zersetzungsmechanismus sowie auf die Struktur zu ziehen.

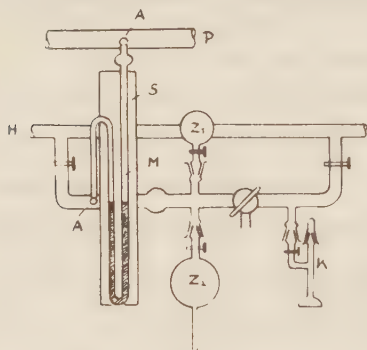
Ein solcher Abbau wird in einem abgeschlossenen System durchgeführt und ist für die drei möglichen Arten: isochor (a), isotherm (b) und isobar (c) charakterisiert durch die Abgabe gasförmiger Bestandteile sowie durch eine der Temperatur entsprechende Gleichgewichtseinstellung des Systems (Druck-Temperatur-Funktion).

- (a) dient zur Ermittlung der Dampfdruckkurve, die gegebenenfalls aufgrund der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Beziehung und $d \ln p / dT = H / RT^2$ (bzw. der NERNSTschen Gleichung) die Bestimmung der Zersetzungsenthalpie H (Dissoziationseenthalpie, Reaktionsenthalpie) erlaubt.

(b) und (c) geben die Möglichkeit, aufgrund der nach $pV = nRT^{(x)}$ errechenbaren Menge Gases im Zusammenhang mit den Gleichgewichtsdrücken Existenzbereiche verschiedener fester Phasen exakt zu ermitteln.

b) Apparatives

1. Konstruktion der Abbau-Apparatur



Alle Abbauversuche oberhalb -20°C wurden in zwei analog gebauten HÜTTIGschen Apparaturen⁽⁴⁸⁾ (s.Abb.) durchgeführt, diejenigen zwischen -40 und $+20^{\circ}\text{C}$ in einem Teilstück der Hochvakuumapparatur (s.Abb.15, gestricheltes Feld).

H = Hauptleitung	A = Schliffe
P = Pumpenleitung	Z ₁ = 100 ml-Kolben
M = Manometer	Z ₂ = 500 ml-Kolben
S = Spiegelskala	K = Reaktionsgefäß

2. Reaktionsgefäße

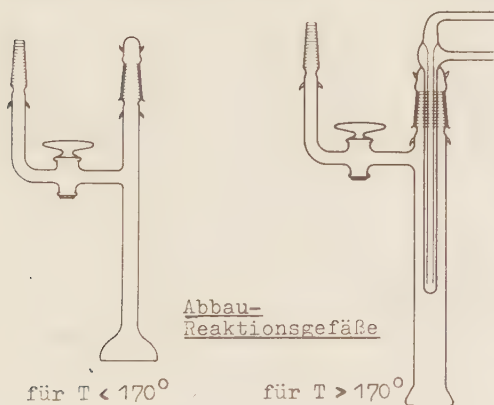
Die Reaktionsgefäße, in denen die Substanz zersetzt wurde, waren aus Pyrexglas und wurden der Eigenart des Zersetzungs Vorganges entsprechend speziell konstruiert:

Zwei bedeutsame Effekte beim Abbauprozess bestimmten ihre Form:

(x) vgl.Fußnote S.68

- a) außerordentlich lange Einstellzeiten der Gleichgewichtsdrucke^(x), wahrscheinlich durch Diffusions- und Adsorptionsvorgänge^(xx) verursacht (vgl. auch S. 70).
- b) Abscheidung eines Sublimats an den kälteren Teilen des Gefäßes ab etwa 180°C.

- a) führte zur Konstruktion von Gefäß A (s. Abb. 59 links). Der breite flache Boden bezweckt einmal die Verteilung der Substanz in dünner Schicht, sodaß das entweichende Gas einen möglichst kurzen Weg durch die feste Phase zurückzulegen hat. Andererseits wird dadurch auch der Temperaturgradient innerhalb der Substanz beim Verweilen im Heizofen sehr klein gehalten (s. S. 61a).



- (x) Durchschnittlich dauerte es etwa 14 Tage, bis sich Gleichgewicht einstellte; da der Druckanstieg sehr langsam erfolgte (in der Regel etwa nur 2-3 Torr pro Tag) und oft nicht kontinuierlich, war es notwendig, ein beobachtetes Konstantbleiben etwa noch 3 Tage zu überprüfen. Erst wenn während dieser Zeit kein weiterer Druckanstieg erfolgte, wurde die Gleichgewichtseinstellung als sicher registriert.

Ein Abbauversuch nahm dadurch etwa 4 Monate in Anspruch. Ähnliche Effekte wurden auch von anderen Forschern festgestellt; vgl. z. B. Fowles u. Pollard⁽⁴⁹⁾ (System $\text{NbCl}_5/\text{NH}_3$), May⁽³⁴⁾ (System VCl_3/NH_3 und VBr_3/NH_3), Biltz u. Stollenwerk⁽⁵⁰⁾ (System AgX/NH_3), Jander u. Schmid⁽⁵¹⁾

- b) Das Sublimat bildete kurz oberhalb der Heizzone an der Gefäßinnenwandung einen dicken Belag, sodaß es unmöglich war, nach dem Versuch das Abbau-Restprodukt für die Analyse homogen aus dem Gefäß zu bekommen.

Durch Modifizierung von Gefäß A konnte dies erreicht werden (s. Abb. 59 B). Jetzt kondensierte das Sublimat an dem Kühlfinger F, dessen unteres Ende etwas in die Heizzone hineinragte. Durch Regulierung des Wasserdurchflusses durch den Kühlfinger konnte man die Abscheidungszone des Belags so nach oben hin ausdehnen, daß dieser eine gewisse Dicke nicht überschritt.

Nach dem Versuch wurde die Schliffkappe mit dem Kühlfinger im starken N_2 -Strom vorsichtig aus dem Gefäß gehoben, und es gelang auf diese Weise, das Sublimat vom übrigen Restprodukt quantitativ zu trennen.

3. Bestimmung des Systemvolumens

Die beweglichen Volumina (Gefäße A und B sowie die beiden Zusatzkolben Z_1 und Z_2) wurden in der üblichen Weise über eine Wägung der Gefäße mit Wasser und leer auf $0,1 \text{ cm}^3$ genau ermittelt. Nach dem Anbringen eines dieser Gefäße an den festen Teil der Abbauapparatur konnte nun dessen Volumen leicht indirekt über die Beziehung $pV = \text{const.}$ ermittelt werden, indem man eine im Gefäß befindliche Menge N_2 in den übrigen evakuierten Teil der Apparatur expandieren ließ. Der Vorgang wurde einigemal wiederholt, auch mit den anderen Gefäßen bzw. Kombination mehrerer Gefäße. Bei der Berechnung wurde berücksichtigt, daß infolge der Niveauänderung

(System NJ_3/NH_3); s. auch Rinck⁽⁵²⁾ (System $TiCl_3 \rightarrow TiCl_4 + TiCl_2$);

(xx) vgl. auch Lux⁽⁵³⁾ sowie Rinck⁽⁵²⁾ und Fricke u. Mitarb.⁽⁵⁴⁾

des Quecksilbers im Manometer eine geringe Abweichung beim Gesamtvolumen auftritt. Das Systemvolumen ergibt sich dann zu

$$V_S = V_G \cdot \frac{p_1}{p_2} + V_x - V_M \quad \text{mit } V_M = r^2 \pi h .$$

Dabei bedeuten V_S das Volumen des festen Apparaturteils, V_G das Volumen des angeschlossenen Gefäßes, aus dem N_2 in die Apparatur expandiert, V_x die Volumina der angeschlossenen Gefäße, V_M das zusätzlich im Manometer entstehende Volumen, r der Radius des Manometerrohres, h die Höhe zwischen dem Quecksilbermeniskus und der Nullmarke in dem zum System gehörenden Manometerschenkel. p_1 und p_2 schließlich den Druck vorher (im Gefäß) und nachher (im Gesamtsystem).

Das Volumen des festen Systems betrug bei beiden Abbau-Apparaturen etwa 90 cm^3 , die Volumina der Reaktionsgefäße etwa 30 cm^3 (A) und 90 cm^3 (B).

4. Temperaturerzeugung

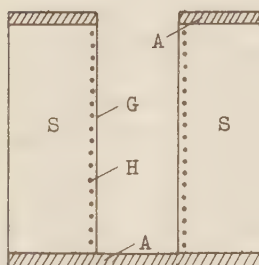
Die Erzeugung der verschiedenen Abbautemperaturen sowie deren Konstanthaltung geschah folgendermaßen:

$T < -20$	$^{\circ}\text{C}$		mittels Kryostat (s.Anhang S.115)
$T = -21$	"	"	NaCl/Eis - Gemisch
$T = -16$	"	"	NH_4Cl /Eis - Gemisch
$T = -11$	"	"	KCl/Eis - Gemisch
$T = -5$	"	"	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /Eis - Gemisch
$T = 0$	"	"	Wasser/Eis - Gemisch
$T = +20$	"	"	Wasser
$T > +20$	"	"	elektrischen Ofens

Die Rezepte für die Salz/Eis - Gemische wurden aus Tabellen entnommen^(x).

Die Kühlgemische befanden sich in einem Dewargefäß. Die elektrischen Öfen waren einfache Konstruktionen (s.Abb.)

nach Angaben von GRUBITSCH⁽⁵⁵⁾.



- A Asbestplatte 8 mm
- S Schamottekörner
- G Supremax-Glasrohr
- H Heizwicklung

Sie wurden mit 220 Volt Wechselspannung betrieben, die Stromstärke war über zwei Schiebewiderstände stufenlos regelbar. Dies erlaubte die kontinuierliche Einstellung von Temperaturen bis etwa 450°C. Der Temperaturgradient in der Heizzone betrug in der Vertikalen etwa 0,5 % der Heiztemperatur, nach den Seiten in der Breite des Reaktionsraumes etwa 0,8 %. Die Temperaturkonstanz war mit etwa $\pm 5^\circ$ noch ausreichend.

5. Temperatur- und Druckmessung

Die Temperatur wurde mit Flüssigkeitsthermometern gemessen, und zwar im Bereich $T < 0^\circ\text{C}$ mit einem Toluol-Thermometer (Meßbereich bis -100°), für $T > 0^\circ\text{C}$ mit Quecksilberthermometern (Meßbereich bis $+360$ bzw. $+600^\circ$). Die Skalen wurden vorher durch Vergleich mit einem Eichthermometer korrigiert.

(x) J.D'Ans u.E.Lax, Taschenbuch f.Chemiker u.Physiker
(1949) 1525

Für die bei den Quecksilberthermometern abgelesenen Temperaturen wurde die Fadenkorrektur berücksichtigt^(x). Die Bestimmung der Raumtemperatur erfolgte an einem Quecksilberthermometer mit 1/2-Grad-Einteilung, das etwa in der Mitte der Abbau-Apparatur hing.

Die Drucke wurden an einem gewöhnlichen zweischenkligen Quecksilbermanometer (s. Abb. 58) gegen Vakuum gemessen; durch die Differenzbildung konnten Korrekturen bezüglich der Dichteschwankungen und Kapillardepression des Quecksilbers unberücksichtigt bleiben. Der Eigendampfdruck des Quecksilbers wurde ebenfalls vernachlässigt.

c) Durchführung eines isochoren Abbaus

1. Evakuieren des Systems einschließlich des R-Gefäßes (= Reaktionsgefäß) auf 10^{-5} Torr; anschließend Ausheizen des R-Gefäßes.
2. Kühlung des R-Gefäßes auf -78°C mittels eines Breies aus festem CO_2 und Methanol.
3. Einbringen der Substanz gegen N_2 -Strom; diese Manipulation entsprach im wesentlichen der auf S. 22 beschriebenen Umfüllung und bestand aus folgenden Teilschritten:
 - a) Einführen eines vorher gut mit N_2 gespülten und daraufhin ausgeheizten Glasrohres in das R-Gefäß; noch einige Zeit Spülen mit N_2 ;

(x) s. KÜSTER-THIEL-FISCHBECK, Logarithmische Rechentafeln (1958) S. 161/162

- b) Über den Hals der Substanzampulle (s. Abb. 21) wurde ein schmaler Gummiring gezogen, die Ampulle daraufhin auf -78° gekühlt, schnell der Hals abgebrochen und sie so in das Glasrohr im R-Gefäß eingesetzt, daß durch den Gummiring ein dichter Verschluß hergestellt wurde;
- c) durch leichtes Klopfen an die Ampulle wurde die Beförderung der Substanz auf den Boden des R-Gefäßes beschleunigt;
- d) Glasrohr mit leerer Ampulle wurden aus dem R-Gefäß entfernt und dieses schnell verschlossen.
Dauer des Einfüllens: etwa 1/2 Minute.

Hatte sich bei diesem Vorgang trotz aller Vorsichtsmaßnahmen etwa NH_3 aus der Substanz abgespalten, so konnte es doch nicht aus dem System entweichen und kondensierte wieder im eingefüllten Produkt. Beim Abnehmen der leeren Ampulle wurde in keinem Fall NH_3 -Geruch wahrgenommen.

Die Menge der eingefüllten Substanz wurde nach Rückwägung der leeren Ampullenreste durch Differenz gegen das Gewicht der vollen Ampulle ermittelt. Um sicher zu sein, daß für jede mögliche Menge NH_3 , die von der Substanz in den Gasraum abgegeben wird, trotzdem im festen Bestandteil noch immer die zwei entsprechenden festen Phasen vorliegen, wurde die einzugebende Mindestmenge nach der Beziehung

$$pV = \frac{n \cdot E_K \cdot RT}{256}$$

abgeschätzt. Dabei bedeuten p der erreichbare Maximaldruck, V das System-Gesamtvolumen, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, 256 das Molgewicht der Substanz und E_K die eingegebene Menge. Mit $p = 500$ Torr, $V = 180 \text{ cm}^3$, $R = 62,4 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ und $T = 293^{\circ}\text{K}$ ergab sich mit $n = 1$ für E_K etwa 1,2 g.

4. Unter anhaltender Kühlung des R-Gefäßes wurde das System wieder auf 10^{-5} Torr evakuiert.
5. Die Abbau-Apparatur wurde durch Schließen der Hähne 1 und 2 (s. Abb. 58) von der übrigen Hochvakuumapparatur separiert.
6. Das Kühlbad wurde entfernt und das R-Gefäß auf die vorgesehene Reaktionstemperatur gebracht.
7. Nachdem aufgrund der Druckkonstanz (vgl. S. 59 Fußnote) die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes einwandfrei konstatiert worden war, erfolgte die Ablesung von Druck, Reaktions- und Raumtemperatur.
8. Eine neue Reaktionstemperatur wurde eingestellt, wieder Gleichgewichtseinstellung abgewartet, usw. usw. usw. Die Temperaturintervalle betrugen etwa $10 - 20^{\circ}$.
9. Am Ende des Versuchs wurde das R-Gefäß auf Raumtemperatur gebracht bzw. auf der Endtemperatur belassen, je nachdem, ob diese höher oder niedriger war als die Raumtemperatur.
10. Einlassen von N_2 in das System und anschließendes Auspumpen bis zum Druck der letzten Gleichgewichtseinstellung und etwa fünfmaliges Wiederholen dieser Spülung sollten die Entfernung der letzten Anteile NH_3 aus dem Gasraum bezwecken.
11. Das R-Gefäß wurde unter den schon besprochenen Vorsichtsmaßregeln vom System abgenommen und die Substanz bei der vorgesehenen Temperatur in Ampullen abgefüllt (vgl. S. 21). Bezüglich der Analysenmethoden s. S. 25, Analyseergebnisse sind in den Tabellen 77 und 79 enthalten.

Von 16 durchgeführten Isochor-Abbauversuchen waren 8 total (bis etwa 450°), 6 partiell (bis etwa 180°), und 2 verliefen im negativen Temperaturbereich (vgl. Tab. 76).

d) Durchführung eines isothermen Abbaus

Die Vorbereitungen waren dieselben wie für den isochoren Abbau (siehe c) 1-7). Nach dem Ablesen der Gleichgewichtsdaten wurde das R-Gefäß durch Schließen des Hahns vom übrigen System separiert, dieses auf 10^{-5} Torr evakuiert und dann der Hahn wieder geöffnet. Nach jeder Gleichgewichtseinstellung wurde dieser Vorgang wiederholt, solange, bis der Gleichgewichtsdruck nurmehr einige Torr betrug und daran mit Sicherheit zu erkennen war, das er lediglich durch das in R verbliebene Restgas nach $pV=\text{const.}$ verursacht wurde.

Man evakuierte jetzt das gesamte System auf 10^{-5} Torr, bis kein Druckanstieg mehr erfolgte. Danach konnte das R-Gefäß (entsprechend c) 10) abgenommen und die Substanz in Ampullen gefüllt werden.

Es wurden 2 Versuche bei 0° durchgeführt (günstigste Abbau-Temperatur hinsichtlich übersichtlicher Druckverhältnisse) in verschiedenen Systemen mit Substanz aus verschiedenen Darstellungsansätzen. Weiterhin ein Versuch bei 20° , bei dem das bereits zwischen -40 und $+15^{\circ}$ isochor zersetzte Hexamminchlorid weiter abgebaut wurde.

e) Untersuchung der Gasphase

Bei zwei Abbauprobungen (11 und 12) wurde die Endgasphase durch Ausfrieren mittels flüssiger Luft soweit wie möglich im unteren Zusatzkolben isoliert und anschließend massenspektrometrisch untersucht.

f) Auswertung der Messungen

Isochorer Abbau

Die erhaltenen Druckwerte wurden nach der Zustandsgleichung für ideale Gase (vgl. auch S. 68 Fußnote) auf $T = 273,2^{\circ}\text{K}$ und $V =$ Ausgangsvolumen bei $p = 0$ reduziert (vgl. dazu S. 61). Die graphische Darstellung im Diagramm $p = f(T_R)$ ($T_R =$ Reaktionstemperatur) ergibt - wenigstens im Temperaturbereich bis etwa $150^{\circ}\text{C}^{(x)}$ - typische Dampfdruckkurven (s. Abb. 74).

Aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Beziehung

$$[4] \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{H}{RT^2}$$

läßt sich durch Integration sowie eine gewisse Modifizierung leicht die Form

$$[5] \quad 4 \log p = 0,219 \cdot H \cdot 41/T$$

entwickeln, worin H die Zersetzungsenthalpie bedeutet. Der Faktor 0,219 ergibt sich durch Umrechnung vom natürlichen in den dekadischen Logarithmus sowie die Einbeziehung von R ($=$ allgemeine Gaskonstante).

(x) Bei Temperaturen über 150°C kann mit Beginn einer Sublimat-Entwicklung das System nicht mehr als reversibel angesehen werden, und eine gesetzmäßige Auswertung dieses Kurvenbereichs ist nur bedingt möglich (vgl. Abb. 73 sowie Kapitel C).

Trägt man entsprechend obiger Gleichung [5] $\log p$ als Funktion von $1/T_R$ graphisch auf, so bekommt man Geraden mit der Neigung $0,219 \cdot H$ (s. Abb. 75), die einer allgemeinen Gleichung

$$[6] \quad \log p = A + B \cdot 1/T$$

genügen müssen. Die Konstanten A und B dieser Gleichung wurden mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung (vgl. S. 52 Fußnote) für jede Kurve ermittelt (s. Tab. 76). Sie führen, mit den entsprechenden T-Werten in Gleichung [6] eingesetzt, zu exakten $\log p$ - Werten.

Mit diesen $\log p$ - Werten wurden dann die sich durch Umformung der Gleichung [5] zu

$$[7] \quad \Delta H = 4,57 \frac{\log p_2 - \log p_1}{1/T_1 - 1/T_2}$$

ergebenden Teilreaktionsenthalpien ΔH [kcal/mol] für verschiedene Abbaustufen berechnet (s. Tab. 76).

Weiterhin wurden aus den ermittelten Gleichgewichtsgrößen nach der Zustandsgleichung für ideale Gase, $pV = nRT$, die Anzahl Mole NH_3 (Gas) für die jeweiligen Gleichgewichtszustände errechnet zu

$$[8] \quad n = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = 1,605 \cdot 10^{-5} \frac{p_{exp} V_{exp} M_{Kopl}}{T_Z E_{Kopl}},$$

worin bedeuten

m_{NH_3}	= Menge d.gasförmigen NH_3 bei Gleichgewicht [g]
M_{NH_3}	= Molgewicht von NH_3 [g]
p_{exp}	= abgelesener Gleichgewichtsdruck [Torr]
V_{exp}	= Volumen von m_{NH_3} bei p_{exp} und T_Z [cm ³]
T_Z	= Raumtemperatur bei Ablesung [°K]
M_{Kopl}	= Molgewicht d.eingegebenen Substanz [g]
E_{Kopl}	= Einwage [g]

Der Faktor $1,605 \cdot 10^{-5}$ ergibt sich aus den Zustandsgrößen T , p und V unter Normalbedingungen ($= 1/R$)(x).

Isothermer Abbau

Für jede Gleichgewichtseinstellung wurde die Anzahl Mole NH_3 im Gasraum berechnet, die von der Substanz insgesamt bis zu dieser jeweiligen Stufe abgegeben worden war. Sie ergibt

(x) NH_3 dürfte streng genommen nicht als ideales Gas betrachtet werden, und man müßte eigentlich mit einer die VAN DER WAALSschen Kräfte berücksichtigenden Näherungsformel(xx)

$$V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{T \cdot p_0} [1 - \kappa_0(p-760)] \quad \text{mit} \quad \kappa_0^{\text{NH}_3} = -20,3 \cdot 10^{-6}$$

(V_0 = Molvolumen unter Normalbedingungen) rechnen. Die Durchrechnung mit den hier auftretenden Drucken zeigte jedoch, daß das [] - Glied das Ergebnis um maximal nur 0,5 % veränderte. Da die Messungen ohnedies mit einem Fehler von etwa 5 % behaftet sind, schien eine gewisse Berechtigung gegeben, diese Korrektur zu vernachlässigen.

(xx) J.D'Ans u.E.Lax, Taschenbuch f.Chemiker u.Physiker (1949)

sich für die x-te Stufe zu

$$[8] \quad n_{gl}^x = n_{gl}^{x-1} + n_{ges}^x + n_{Rest}^{x-1} .$$

Dabei bedeuten

- n_{gl}^{x-1} = entsprechende Molzahl der vorigen Stufe
- n_{ges}^x = Gesamtmole NH_3 (Gas) bei Gleichgewicht der x-ten Stufe entsprechend dem Gleichgewichtsdruck
- n_{Rest}^{x-1} = Restmole NH_3 (Gas) der vorigen Stufe im R-Gefäß nach dem Abpumpen

Weiterhin ist

$$[9] \quad n_{ges}^x = 0,1605 \frac{M_{Kopl}}{E_{Kopl}} \frac{(V_R + V_S + V_M) \cdot p_a}{T_Z} ,$$

wobei bedeuten

- M_{Kopl} = Molgewicht der eingegebenen Substanz [g]
- E_{Kopl} = Einwage [g]
- V_R = Volumen des R-Gefäßes [cm^3]
- V_S = Volumen des festen Systems [cm^3]
- V_M = Volumenanteil im Manometer (infolge Veränderung des Quecksilberniveaus) [cm^3]
- p_a = Gleichgewichtsdruck [Torr]
- T_Z = Raumtemperatur [$^{\circ}K$]

Bei der Berechnung von n_{Rest}^{x-1} ist folgendes zu beachten:

Je nachdem, ob diese Restmenge NH_3 (Gas) aus Druck, Volumen und Temperatur (p_a , V_R , T_Z) des R-Gefäßes berechnet wird (Rest A) oder nach dem Wiederöffnen des Hahns am R-Gefäß und Verteilung des Restgases im Ge-

samtsystem aus dem sich dann eingestellten (niedrigeren) Druck und dem Volumen sowie der Temperatur des Gesamtsystems (p_b, V_{S+R+M}, T_Z) - Rest B -, errechnet sich dieser Restanteil zu

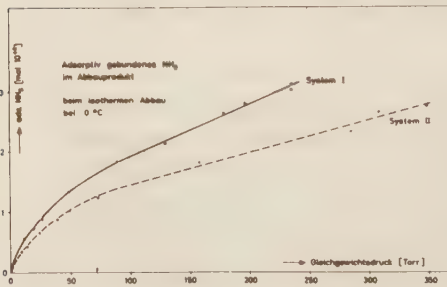
$$[10] \quad n_{\text{Rest A}} = 1,605 \cdot 10^{-5} \frac{M_{\text{Kompl}} V_R \cdot p_a}{E_{\text{Kompl}} T_Z} \quad \text{oder}$$

$$[11] \quad n_{\text{Rest B}} = 1,605 \cdot 10^{-5} \frac{M_{\text{Kompl}} (V_S + V_R + V_M) p_b}{E_{\text{Kompl}} T_Z} .$$

Man macht hierbei die eigenartige Feststellung, daß die Druckänderung von p_a zu p_b nach dem Wiederöffnen des Hahns *n i c h t* der Beziehung $pV = \text{const.}$ gehorcht - wie man erwarten sollte -, sondern p_b weitaus größer ist, als er theoretisch sein dürfte. Da das Verhältnis $p_b(\text{exp})/p_b(\text{theor.})$ jedoch bei den verschiedenen Stufen nicht konstant war, sondern kontinuierlich größer wurde, konnte als mögliche Ursache eine ungenaue Volumenbestimmung des Systems nicht in Betracht kommen.

Wenn man nun die Molzahl-Differenz $n_{\text{Rest B}} - n_{\text{Rest A}}$ für die einzelnen Stufen ausrechnet und diese Werte als Funktion des Gleichgewichtsdruckes p_a graphisch aufträgt, erhält man eine Kurve, die das Charakteristische einer Adsorptions-

isotherme aufweist (s. Abb.). Dieser Vorgang einer Adsorption erscheint durchaus plausibel (vgl. auch S. 59). Interessant ist weiterhin die Übereinstimmung der verschiedenen Kurvenanstiege mit den Substanzmengen: System I enthielt 1,25 g, System II dagegen 1,74 g Einwaage (vgl. auch Abb. 80).



In der Gleichung [8] wurde mit $n_{\text{Rest A}}$ gerechnet und die Endmolzahl n_{gl} durch Addition des letzten adsorptiven NH_3 -Anteils korrigiert. Der so erhaltene Wert n_{gl} gibt somit die Gesamtmenge NH_3 (Gas) an, die die Substanz bis 0° abgibt. Entsprechend wurde der isotherme Abbau bei 20° ausgewertet.

Die Ergebnisse der Abbauprobungen sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen wiedergegeben.

g) Ergebnisse und Diskussion

Das charakteristische Merkmal im Verlauf der isochoren thermischen Zersetzung des $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ ist das Auftreten von zwei verschiedenen Reaktionsbereichen, die durch eine verhältnismäßig enge Temperaturgrenze voneinander getrennt werden. Diese liegt zwischen 150 und 170°C .

Unterhalb dieser Grenze ist bis auf eine geringe Vertiefung der Grautönung der Substanz keine Veränderung im System festzustellen; die gemessenen Druck- und Temperaturwerte führen zwanglos zu der üblichen Form einer Dampfdruckkurve.

Oberhalb dieser Temperaturgrenze jedoch treten augenscheinliche Veränderungen im System auf (vgl. S. 82), die Drucke unterliegen starken Schwankungen, und es nicht möglich, Druck- und Temperaturwerte in einen gesetzmäßigen Zusammenhang zu bringen.

Abb.73 gibt diese Verhältnisse im Kurvenbild anschaulich wieder^(x). Man erkennt, daß trotz der Wirrnis der Kurven im Bereich $T > 150^{\circ}$ eine gewisse Reproduzierbarkeit vorhanden ist.

Diese oberflächliche Betrachtung läßt vermuten, daß im Bereich der normal verlaufenden Kurve reversible Gleichgewichte vorliegen, im Bereich $T > 150^{\circ}$ jedoch irreversible. Folgende Tatsachen können dafür als Bestätigung angesehen werden:

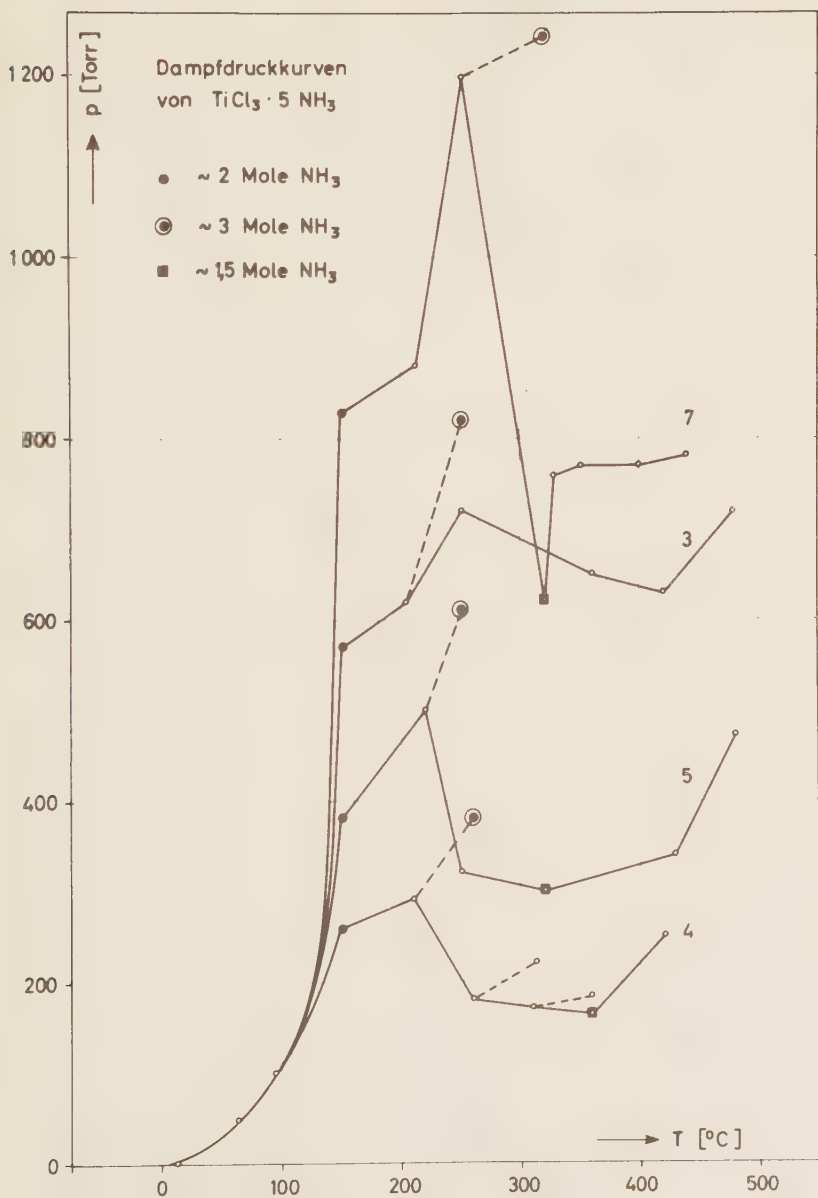
Reversibler Teil:

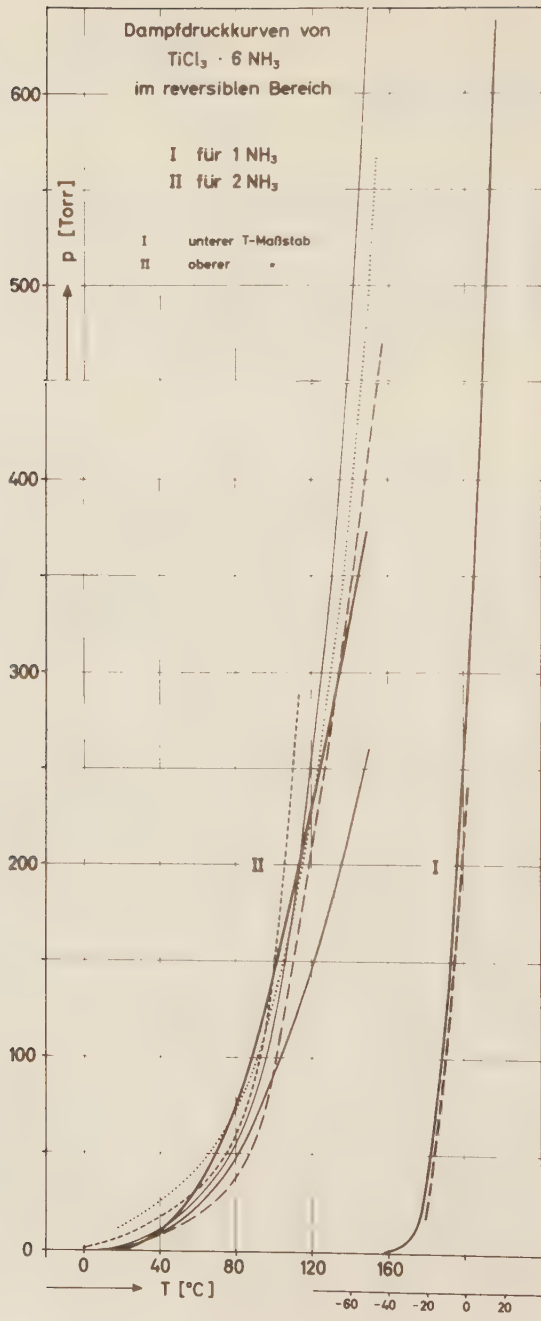
1. Es herrschen übersichtliche Druck-Temperatur-Verhältnisse.
2. Die Modulierung der Dampfdruckkurven in das $\log p = f(1/T)$ - Diagramm ergibt sinnvolle Geraden (s.Abb.74 und 75), deren Auswertung (s.S.67) zu vernünftigen Er-

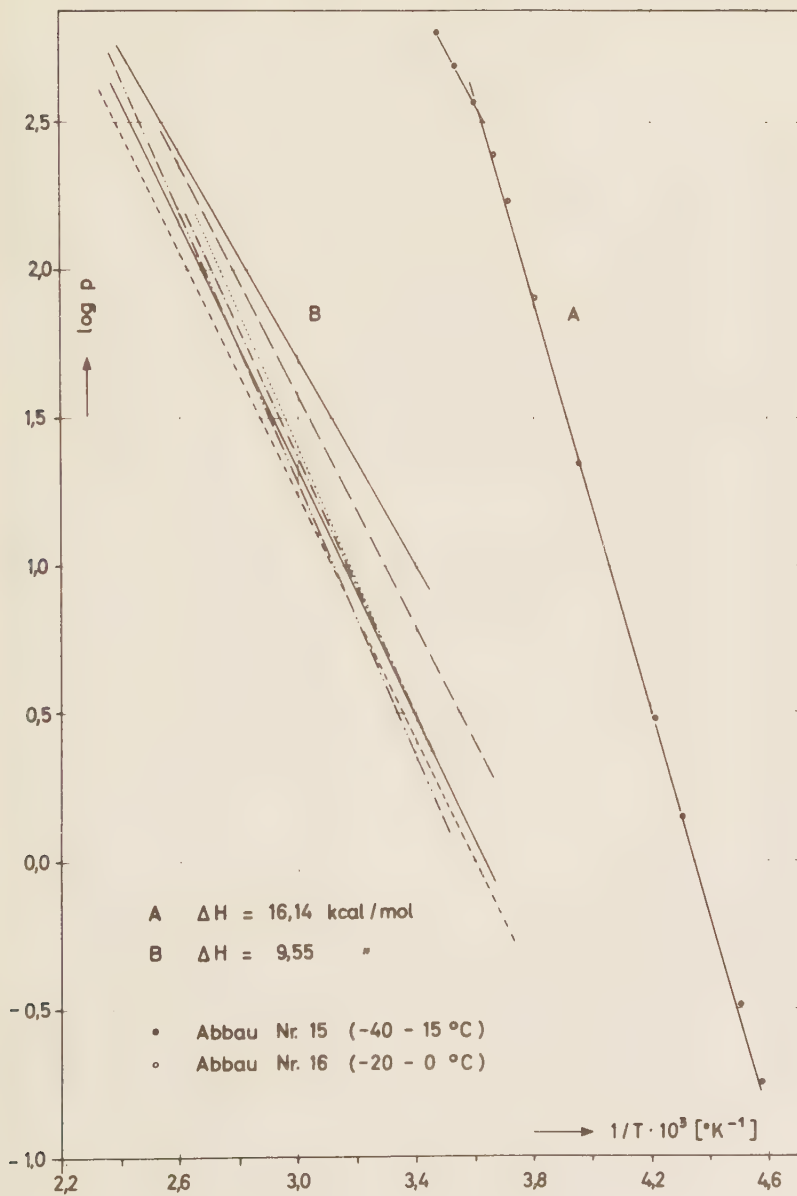
(x) Die Verschiebung der einzelnen Kurven längs der Ordinate erscheint etwas ungewöhnlich, kann hingegen durch das Vorhandensein gewisser "Ballastgas-Anteile" im System plausibel erklärt werden: Da das Hexamminchlorid bei 0° bereits 1 Mol NH_3 abgegeben hat, es somit also bei $T > 0^{\circ}$ nicht mehr existent ist, für die isochoren Versuche aber Substanz mit $n = 5-6$ Mol NH_3 eingesetzt worden war, ist der Druck dieser über 5 Mol liegenden Menge NH_3 kein Gleichgewichtsdruck mehr, sondern eine Funktion von V und E_{Kopl} . Ein Vergleich der Drucke mit den Einwägen bestätigt dies befriedigend:

p_{max} (für 3 NH_3) :	1	:	1,58	:	2,14	:	3,34
p_{rev} (für 2 NH_3) :	1	:	1,45	:	2,19	:	3,19
E_{Kopl} :	1	:	1,56	:	1,96	:	3,27

Dabei entspricht die Reihenfolge der Zahlenwerte den Versuchen Nr. 4, 5, 3, 7. (Vgl.z.B.auch bei SKOLUDEK⁽⁵⁶⁾).







Reaktionseenthalpie (ΔH) für die Abspaltung von NH_3 aus $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$

Nr.	Temperaturbereich des isoch. Abbaus [°C]	Gleichung d. Funktion $\log p = f(1/T)$	ΔH [kcal/mol]
15	-40 bis +15	$\log p = 15,070 - 3468,6 \cdot 1/T$	15,84
16	-20 " 0	$\log p = 15,678 - 3620,0 \cdot 1/T$	16,54
1	0 " 120	$\log p = 7,411 - 1948,4 \cdot 1/T$	8,89
3	20 " 153	$\log p = 6,820 - 1773,0 \cdot 1/T$	8,03
4	0 " 152	$\log p = 7,450 - 2075,0 \cdot 1/T$	9,48
5	20 " 155	$\log p = 8,220 - 2318,0 \cdot 1/T$	10,53
6	20 " 105	$\log p = 7,960 - 2205,0 \cdot 1/T$	10,10
7	20 " 154	$\log p = 8,260 - 2292,0 \cdot 1/T$	10,47
8	0 " 160	$\log p = 7,552 - 2080,0 \cdot 1/T$	9,52
9	142 " 163	$\log p = 6,680 - 1995,0 \cdot 1/T$	9,39

Aus den ΔH - Einzelwerten obiger Tabelle errechnen sich folgende Mittelwerte:



Thermische Zersetzung (Abbau - Versuche) von $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (irreversibler Teil)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	Ges.- Rück- stand % d.E.	Fehlbetrag gegenüber Einwaage %	mol NH_3	NH_3 (Gas- raum) mol	Analyse des Rückstandes			mol	schw. Prod. % Ti	NH_3 vor mol	NH_3 weg mol	Formeln f. schwarz. Prod. nach NH_3 -Werten	nach Ti - Wert	Anm.
					% d.E.	Cl	NH_4	Cl						
3	/	/	/	2,5	41,5	21,1	3	3	73,8	6	5,5	$\text{Ti N}_{0,5}$	$\text{Ti N}_{1,2}$	0)
4	/	/	/	1,4	/	/	(3)	(3)	91,4	5,4	4,4	$\text{Ti N}_{1,0}$	$\text{Ti N}_{0,3}$	1)
5	94,6	5,4	0,8	1,5	42,3	22,5	3	3	62,5	6	4,5	$\text{Ti N}_{1,5}$	$\text{Ti N}_{2,0}$	2)
7	94,8	5,2	0,8	1,5	41,2	19,5	3	3	68,5	5,5	4,5	$\text{Ti N}_{1,0}$	$\text{Ti N}_{1,6}$	3)
8	92,0	8,0	1,2	1,2	41,7	21,1	3	3	65,0	5,5	4,2	$\text{Ti N}_{1,3}$	$\text{Ti N}_{1,8}$	4)
9	90,8	9,2	1,4	1,7	41,4	20,9	3	3	69,8	6	4,7	$\text{Ti N}_{1,3}$	$\text{Ti N}_{1,5}$	5)
12	80,3	19,7	3,2	3,6	37,3	19,0	2,9	2,9	76,6	7,05	6,1	$\text{Ti N}_{0,95}$	$\text{Ti N}_{1,04}$	6)
13	/	/	/	2,1	/	/	(3)	(3)	70,0	5,9	5,1	$\text{Ti N}_{0,8}$	$\text{Ti N}_{1,5}$	7)

Anmerkungen zu Tabelle

0) Endtemperatur : 475 °C

1) " 421 "

Die in Klammern gesetzten Werte können aufgrund der Tatsache, daß im schwarzen Produkt kein Chlor gefunden wurde, als sicher angenommen werden; eine Analyse des Sublimats wurde nicht durchgeführt.

2) " 480 "

Die Errechnung der Formel für das schwarze Produkt mittels des NH_3 - Wertes aus Spalte 4 (Fehlbetrag) führt zu $\text{Ti N}_{2,2}$ gegenüber $\text{Ti N}_{1,5}$ (Spalte 13)

3) " 468 "

aufgrund des NH_3 -wertes aus Spalte 4 : $\text{Ti N}_{1,7}$

4) " 418 "

DEBYE - SCHERRER - Diagramm Nr.33 (Seite101);

5) " 366 "

DEBYE - SCHERRER - Diagramm Nr.34 (Seite101);
schwarzes Produkt war pyrophor !

aufgrund des NH_3 -wertes aus Spalte 4 : $\text{Ti N}_{1,6}$
aufgrund einer Stickstoff-Analyse des
schwarzen Produktes : $\text{Ti N}_{0,9}$

6) " 441 "

aufgrund einer Stickstoff-Analyse des
schwarzen Produktes : $\text{Ti N}_{0,96}$
Massenspektrogramm der Gasphase;

7) " 449 "

hinsichtlich der geklammerten Werte s.1)

Thermische Zersetzung (Abbau - Versuche) von $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$

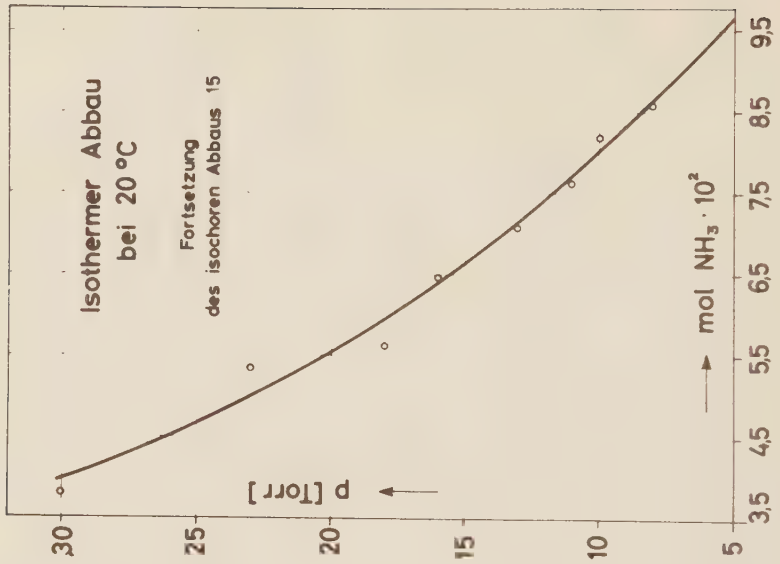
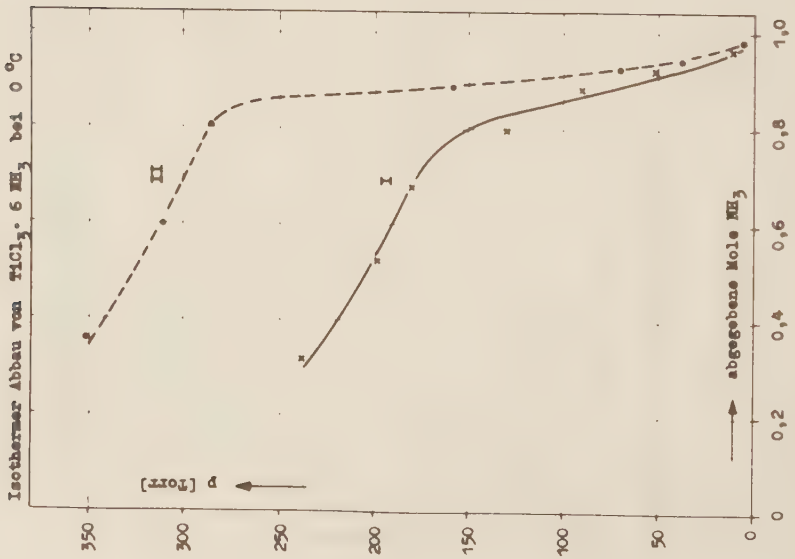
Nr.	Art des Abbaus	Temperatur [°C]	Molverhältnis vorher			des Produkts nachher			- Mole Ana- lyse raum	NH ₃ Gas- raum	Anmerk.
			Tl	Cl	NH ₃	Tl	Cl	NH ₃			
15	isochor	-40 bis +15	1	2,94	6,15	1	2,98	3,16	0,99	/	s. Nr. 20
20	isotherm	20	1	2,98	5,16	/	/	/	/	0,09	Fortsetz. v. Nr. 15
I	isotherm	0	1	2,99	6,13	1	3,02	5,06	1,07	0,97	D Nr. 27 (S. 99)
II	"	0	1	2,94	6,15	1	3,01	5,14	1,01	0,99	
10	isochor	20 - 173	1	3,10	5,75	/	/	(3,25)	(2,50)	2,76	1)
11	"	20 - 177	1	3,00	7,05	1	3,20	3,20	3,85	4,03	2)

D = DEBYE-SCHERRER - Diagramm

1) Das Restprodukt konnte nicht analysiert werden; der in Klammern angegebene NH_3 - Wert ergab sich als Fehlbetrag an der Menge des Produkts nach dem Versuch gegenüber der Einwaage.

Nach Beendigung des Versuchs konnte die Gasphase durch Tiefkühlung (fl. Luft) zu ~ 98 % kondensiert werden.

2) D Nr. 26 (S. 99); ein Massenspektrogramm der Gasphase zeigt geringfügige NH_3 - Zersetzung (s. S. 81); nach Beendigung des Versuches wurde bei Zimmertemperatur eine merkliche Druckabnahme im System um etwa 60 % bei gleichzeitiger Erwärmung des festen Produkts beobachtet (Rückreaktion !)



gebnissen führt (s.Tab.76)^(xx)

3. Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung bei 170° und anschließender Abkühlung des R-Gefäßes auf Raumtemperatur nahm der Druck im System allmählich um etwa 50 % ab, wobei sich die Substanz im R-Gefäß fühlbar erwärmte. Da dieses Phänomen wohl wegen der relativ großen Menge verschwundenen Ammoniaks nicht allein auf Adsorption zurückzuführen ist (vgl.auch S.70), dürfte es sich hierbei sicher um eine gewisse Rückreaktion handeln.
4. Durch Kühlung des unteren Zusatzkolbens mittels flüssiger Luft konnten 98 % der Gasphase kondensiert werden.
5. Die massenspektrometrische Untersuchung dieses Gases ergab folgende Massenzahlenverhältnisse:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 \text{NH}_3 & : & \text{NH}_4^+ & : & \text{NH}_2^- & : & \text{NH}^{--} & : & \text{N}_2 & : & \text{H}_2 & = \\
 1 & : & 0,03 & : & 0,8 & : & 0,09 & : & 0,002 & : & 0,0003 \\
 [1 & : & 0,004 & : & 0,8 & : & 0,08 & : & 0,02]^{(x)}
 \end{array}$$

Punkte 4. und 5. lassen sicherlich den Schluß zu, daß die Gasphase im wesentlichen aus NH_3 bestand, welches kaum stärker dissoziiert war, als es normalerweise im reinen Zustand ist.

6. Die aufgrund der Analyse des Restproduktes berechnete Menge NH_3 (Gas) stimmt mit der tatsächlich gefundenen befriedigend überein (s.Tab.79 Nr.10 und 11).

(x) A.P.I. - Spektrogramm (= American Petroleum Institute Research; Project 44, Catalog of Mass Spectral Data, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh 1953)

(xx) vgl. dieserhalb z.B. BILTZ⁽⁷³⁾ sowie BILTZ u. RAHLFS⁽⁸⁵⁾; die ΔH -Werte für die Zersetzungsreaktionen analoger Ammine der ersten Übergangsmetallreihe liegen durchweg ganz in der Nähe der hier gefundenen.

Irreversibler Teil:

1. Es herrschten undefinierbare Druck-Temperatur-Verhältnisse^(x).
2. Ab etwa 175°C trat ein weißes Sublimat in Erscheinung^(x), das als NH_4Cl identifiziert werden konnte.
3. Die Substanz veränderte bis 250° rasch ihre Färbung über dunkelgrau nach schwarz (vgl.5.)^(x).
4. Ab etwa 200° wurden die Gleichgewichtszustände erst nach Durchlaufen eines Druckmaximums erreicht (vgl. Abb. 73 Kurve 4): Verbrauch von NH_3 aus dem Gasraum^(x).
5. Am Ende der Versuche ($T > 350^\circ\text{C}$) verblieb ein schwarzes Produkt^(x).

Die Analyse ergab nur Titan und Stickstoff. Sie wurde zunächst zur Prüfung auf Cl aus alkalischem Aufschluß (Soda-Pottasche) durchgeführt. Es wurde kein

(x) Diese Beobachtungen bestätigen zum Teil die von SCHUMB u. SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ ebenfalls für die $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ - Zersetzung gefundenen Verhältnisse. Analoge Erscheinungen wurden auch in zahlreichen anderen entsprechenden Metall-halogenid-Ammoniak-Systemen festgestellt und - was bei der Undurchsichtigkeit der Reaktionen in diesem Temperaturgebiet durchaus verständlich ist - sehr verschiedenartig interpretiert.

So z.B. bei den NH_3 -Verbindungen des TiCl_4 ^(1,2,3,4), TiBr_4 ⁽²⁾, VCl_3 und VBr_3 ⁽³⁴⁾ sowie FeCl_2 ⁽⁵⁷⁾ in der ersten Übergangsmetallreihe; ferner denen des NbCl_5 ⁽⁴⁹⁾ und TaCl_5 ⁽⁵⁸⁾ sowie GeCl_4 ⁽⁵⁹⁾, SnCl_4 ^(60,61) und PbCl_4 ⁽⁶⁰⁾.

Cl gefunden, entgegen den Feststellungen anderer Forscher^(1,2,3,34,49), die bei Untersuchungen an ähnlichen Systemen unter analogen Bedingungen ein Produkt der Zusammensetzung Me-N-Cl bzw. Me-NH-Cl erhalten hatten^(x). Hingegen fand sich alles Cl der Ausgangssubstanz im NH_4Cl -Sublimat wieder (s.Tab.77).

Daraufhin wurde mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen und aus schwefelsaurer Lösung das Titan bestimmt (vgl. S.28); es wurde nahezu genau die eingesetzte Menge Titan wiedergefunden. Stickstoff wurde in zwei Fällen nach dem KJELDHAL-Verfahren analytisch bestimmt, sonst indirekt als Differenz zu 100 % (s.Tab.77).

(x) SCHUMB u.SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ fanden bei der thermischen Zersetzung des $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ bei 300°C ebenfalls ein schwarzes Produkt, dem sie die Formel $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ zuordneten, und stellten bei höheren Temperaturen keine weitere NH_3 -Abgabe fest. Soweit diese Befunde mit den eigenen Beobachtungen vergleichbar sind - das Zwischenprodukt bei 300° wurde hier nicht analysiert -, kann durchaus eine weitgehende Übereinstimmung angenommen werden (vgl.Abb.73; siehe auch Kapitel C).

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß entsprechend der Bildung von TiNCl bzw. TiNBr bei den analog verlaufenden Abbaureaktionen der Titan(IV)-halogenid-Ammoniak-Systeme bei 380° hier ein sehr viel weniger stabiles Produkt $\text{Ti}(\text{NH})\text{Cl}$ auftritt, das bei etwa 450° bereits wieder zerfallen ist. Als Bestätigung dessen können die Beobachtungen von RUFF u. EISNER⁽²⁾ angeführt werden, daß TiNCl (wie auch TiNBr) bei allmählicher Temperatursteigerung in wachsendem Maße zu Ti-N-Verbindungen mit sehr unterschiedlichem Molzahlverhältnis Ti:N zerfällt (vgl.dazu Tab.78 Spalte 13 u.14; siehe auch Punkt 7.).

Analoge Beobachtungen machten z.B. FOWLES u.POLLARD⁽⁴⁹⁾ im System $\text{NbCl}_5/\text{NH}_3$, WOLFRAM⁽⁵⁷⁾ beim $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$ sowie SCHMITZ-DUMONT u.Mitarb.⁽⁶²⁾ bei der Zersetzung von Cobaltaminen.

Es ist bemerkenswert, daß der Stickstoffgehalt zwischen $n = 0,3$ und $n = 2,0$ Mol schwankt, was ebenfalls zahlreiche Autoren (x) für die metallnitridartigen Endprodukte ähnlicher Reaktionen bestätigen.

Dabei zeigen die Verbindungen in Spalte 14 der Tabelle 77 - außer Versuch 4 - alle einen größeren N-Gehalt als die entsprechenden in Spalte 13. Dies erklärt sich durch die Methode der Formelmittlung: Die Formeln in Spalte 13 wurden aufgrund der NH_3 -Mengen in den Spalten 11 und 12 errechnet, wobei 11 die Gesamtmenge NH_3 im Komplex v o r dem Abbau angibt, 12 die im Verlauf des Abbaus vom Komplex abgegebenen Mole NH_3 , die sich durch Summation der Werte aus Spalte 5 und 9 ergeben.

Wie aus Abb.73 ersichtlich ist und sich auch aufgrund der massenspektrometrischen Untersuchung der Gasphase ergibt (vgl.S.85 Nr.7), liegen im Gebiet $\sim 400^\circ\text{C}$ im Gasraum bereits merklich Anteile von NH_3 -Dissoziationsprodukten vor^(x) (vgl.den erheblichen Anstieg der Kurven in Abb.73 im Endbereich), sodaß die Werte in Spalte 5 (und damit auch in 12) etwas zu hoch erscheinen (vgl.auch mit Spalte 4).

Größere Realität wäre demnach den TiN -Formeln in Spalte 14 zuzumessen.

6. An der Innenwandung des R-Gefäßes hatte sich dicht oberhalb der Heizzone ein dünner schwarzblau-silbrig glänzender Belag gebildet^(xx), wahrscheinlich metallisches Titan infolge einer gewissen Zersetzung der Nitride (vgl.dazu Fußnote (x) auf Seite 83). Er löste sich

(x)siehe (2), (57),(62),(63),(64),(65),(66),(67),(68) sowie (49),(59),(60),(69);

sehr ausführlich wurden diese Verhältnisse von BRAGER^(3,63) studiert, der als Ursache Gitterstörungen annimmt.

(xx)vgl.auch Fußnote (x) auf Seite 12.

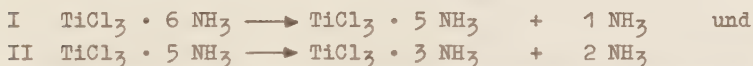
spielend in einer Schmelze von $K_2S_2O_7$, aus deren schwefelsaurer Lösung in der bereits besprochenen Weise (s.S.28) Ti nachgewiesen werden konnte.

7. Die massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase ergab Massenzahlenverhältnisse von

$$\begin{array}{ccccccccccc} NH_3 & : & NH_4^+ & : & NH_2^- & : & NH^{--} & : & N_2 & : & N & : & H_2 & = \\ 1 & : & 0,8 & : & 0,9 & : & 0,3 & : & 0,8 & : & 0,2 & : & 0,3 \\ [1 & : & 0,004 & : & 0,8 & : & 0,08 & : & 0,02 & : & 0 & : & 0]^{(x)} \end{array}$$

Ferner tritt im Diagramm ein kleiner Pik für HCl auf (!)

Abb.74 gibt die Dampfdruckkurven für die Reaktionen



wieder (reversibles Bereich). In Abb.75 sind diese Kurven in der Form $\log p = f(1/T)$ als Geraden aufgetragen, wobei A der Reaktion I entspricht und B der Reaktion II.

Die mathematische Auswertung der Druck-Temperatur-Funktionen nach der umgeformten CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Beziehung (s.S.67) über eine Ausgleichsrechnung führt zunächst zu den exakten Gleichungen der Geraden und weiter zu den Teilreaktionsenthalpien ΔH für die NH_3 -Abspaltung (s.Tab.76). Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Streuung der Einzelwerte; er beträgt etwa 2-3 %, wohingegen der Fehler infolge Meßungenauigkeit etwa 6 % beträgt (vgl.dazu S.53).

Die schon im Abschnitt "Analysergebnisse" (s.S.46) für die Verbindung $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ als möglich angedeutete Formulierung $\text{Ti}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ ist mit den erhaltenen ΔH -Werten nicht in Einklang zu bringen.

Einer solchen Konstitution entsprechend müßte - den Beobachtungen anderer Autoren^(x) an ähnlichen Verbindungen zufolge - die Abspaltung von NH_3 im Bereich -40 bis etwa 0°C der Zersetzungsreaktion



zugeschrieben werden mit einem ΔH -Wert von $\sim 8,6$ kcal/mol. Dahingegen beträgt die hier gefundene Teilreaktionsenthalpie für diesen Temperaturbereich ~ 16 kcal/mol; außerdem wird auch nur 1 NH_3 abgegeben.

Die Annahme, es könnte etwa der H-Wert der 2.Stufe ($\sim 9,5$ kcal/mol) von obiger Reaktion herrühren, wird durch die Befunde einiger Autoren^(xx), die das System $\text{NH}_4\text{Cl}/3\text{NH}_3$ eingehend studiert haben, hinfällig. Sie finden nämlich, daß dieses Triammoniakat die 3 NH_3 bereits bei -27°C vollständig abgegeben hat.

Ergebnisse der isothermen Abbauversuche

Abb.80 links gibt den Verlauf der beiden bei 0°C durchgeführten isothermen Abbauversuche graphisch wieder. Die eingegebenen Substanzen stammten von dem gleichen Darstellungsansatz her und wurden parallel in zwei getrennten

(x) vgl.z.B. May⁽³⁴⁾ sowie Fowles u.Pollard^(1,49).

(xx) s.hierzu Fowles u.Pollard^(1,49), Spacu⁽⁷⁰⁾ sowie Troost⁽⁷¹⁾.

Abbau-Apparaturen (I und II) gleicher Art und Dimensionierung untersucht.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist gut. Die Vertikalverschiebung der beiden Kurven gegeneinander ist - wie bereits bei der Diskussion der Dampfdruckkurven (s.S.72 Fußnote) erwähnt wurde - auf den "Ballastgas-Effekt" zurückzuführen: Die eingesetzten Produkte hatten bei der Versuchstemperatur bereits die über 6 Mol liegende Menge NH_3 (s.Tab. 79 Spalte 6) irreversibel abgegeben, die den ungleichen Einwagen ($E_{\text{II}} > E_{\text{I}}$) entsprechend unterschiedliche Zusatzdrucke erzeugten.

Bei 0,8 bis 0,9 mol abgegebenes NH_3 ist deutlich eine Stufe zu erkennen; die Abflachung, die gerade bei Ammoniakaten sehr häufig auftritt^(x), kann unter anderem^(xx) die Bildung unbekannter Zwischenstufen als Ursache haben.

Tab.79 enthält in den Spalten 10 und 11 die auf verschiedenen Wegen ermittelten NH_3 -Molzahlen; auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend, sowohl der Werte innerhalb eines Versuchs als auch derjenigen beider Versuche untereinander.

Das beim isochoren Abbau Nr.15 (bei -40 bis $+15^\circ\text{C}$) verbliebene Restprodukt wurde anschließend bei $+20^\circ$ isotherm weiter abgebaut. Wie Abb.80 rechts verdeutlicht, tritt dabei

(x) vgl.z.B. Fowles u.Pollard^(1,49), May⁽³⁴⁾, Biltz u. Stollenwerk⁽⁵⁰⁾.

(xx) LUX⁽⁵³⁾ gibt als mögliche Ursachen hierfür u.a. Reaktionshemmungen und Adsorptionsvorgänge an.

keine Stufe mehr auf, es wird lediglich der Rest des einen bereits zum größten Teil abgegebenen Mols NH_3 abgepumpt, die Kurve gleicht denjenigen in Abb.80 links im Bereich 0,9 bis 1,0 Mol NH_3 (s.Tab.77 Spalten 10 und 11).

Eine weitere Abspaltung von NH_3 über ein Mol hinaus tritt also erst ab etwa $+20^\circ\text{C}$ ein.

V) Röntgenuntersuchungen

a) Methode

Da alle im folgenden untersuchten Substanzen feinkristallin anfielen und keine größeren Kristalle hergestellt werden konnten, wurden die Röntgenuntersuchungen nach dem Pulververfahren von DEBYE-SCHERRER durchgeführt.

Die Aufnahmen erfolgten in einer Pulverkamera ($\varnothing$ 5,73 cm) mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung unter Verwendung eines Nickelfilters.

Dazu wurde die Substanz unter den jeweils notwendigen Vorsichtsmaßnahmen in Markröhrchen ($\varnothing$ 0,5 mm) eingefüllt (vgl. S. 21).

b) Auswertung der Ergebnisse

Auf eine quantitative Auswertung der Aufnahmen mußte wegen der Unschärfe^(x) der Linien verzichtet werden; jedoch waren sie für die Anfertigung von Strichdiagrammen brauchbar. Diese wurden untereinander verglichen und konnten derart zu gewissen Aussagen über die Reinheit und Identität von Substanzen herangezogen werden.

(x) Als deren Ursache kommen u.a. extreme Abweichungen der Kristallitgröße von einem mittleren Wert von etwa 1000 Å sowie Fehlorderungen im Kristall in Betracht.

Die Interferenzringe wurden mit einem Lineal mit mm-Teilung auf 0,5 mm genau ausgemessen. Die Umrechnung ins Winkelmaß erfolgte nach $\vartheta = \frac{2r - 0,5}{2}$ (r=Abstand des Ringes vom Durchstoßpunkt des Röntgenstrahls).

Die Intensitäten wurden im Bereich sehr stark (sst), stark (st), mittel (m), schwach (s) und sehr schwach (ss) subjektiv geschätzt.

In den folgenden Strichdiagrammen (S.91-102) sind auf der Ordinate die Intensitäten und auf der Abszisse der Abbeugwinkel ϑ aufgetragen.

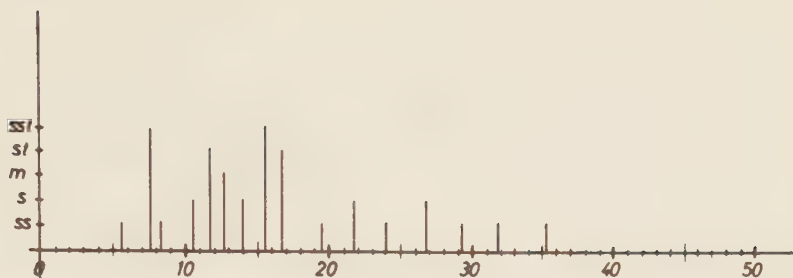
c) Ergebnisse und Diskussion

Auf S.91 sind die Diagramme von $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ - Verbindungen verschiedener Darstellungsansätze wiedergegeben. Das Charakteristische sind 3 Linien großer Intensität im ersten Drittel des Diagramms, sowie das Auftreten von nur wenigen und schwachen Linien ab etwa 20° . Besonders dieses Gebiet ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

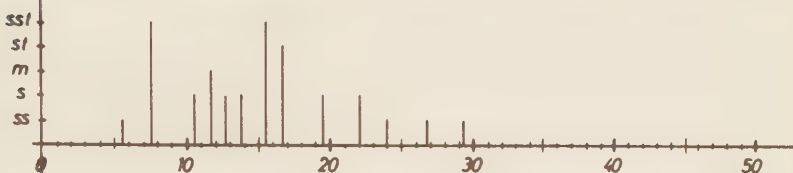
Die Übereinstimmung der Diagramme ist befriedigend; geringe Abweichungen von der Molzahl 6 für NH_3 kommen kaum zur Geltung. Selbst der Überschuß von 1 Mol NH_3 (s.Nr.5) scheint die Struktur der Verbindung nicht wesentlich zu verändern (vgl.auch S.99 Nr.27 sowie S.93 Nr.9)^(x). Ein Ver-

(x) PEYRONEL⁽⁷²⁾ machte bei der Untersuchung des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ eine ähnliche Feststellung.

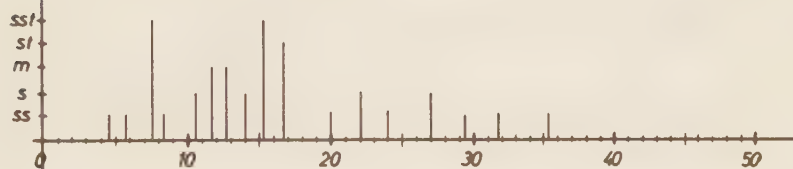
①



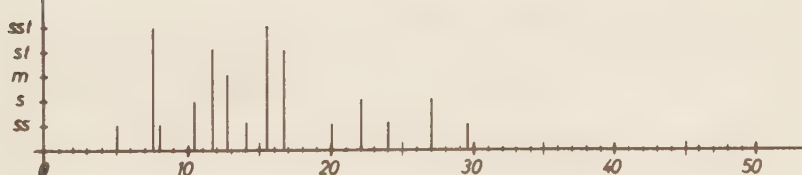
②



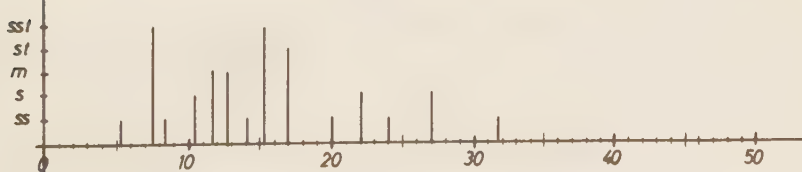
③



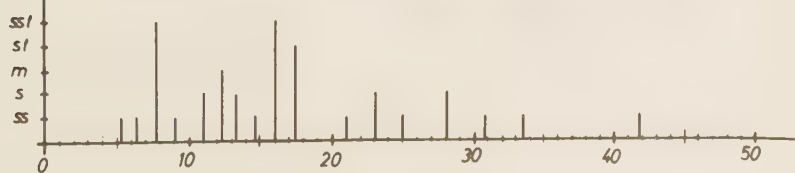
④



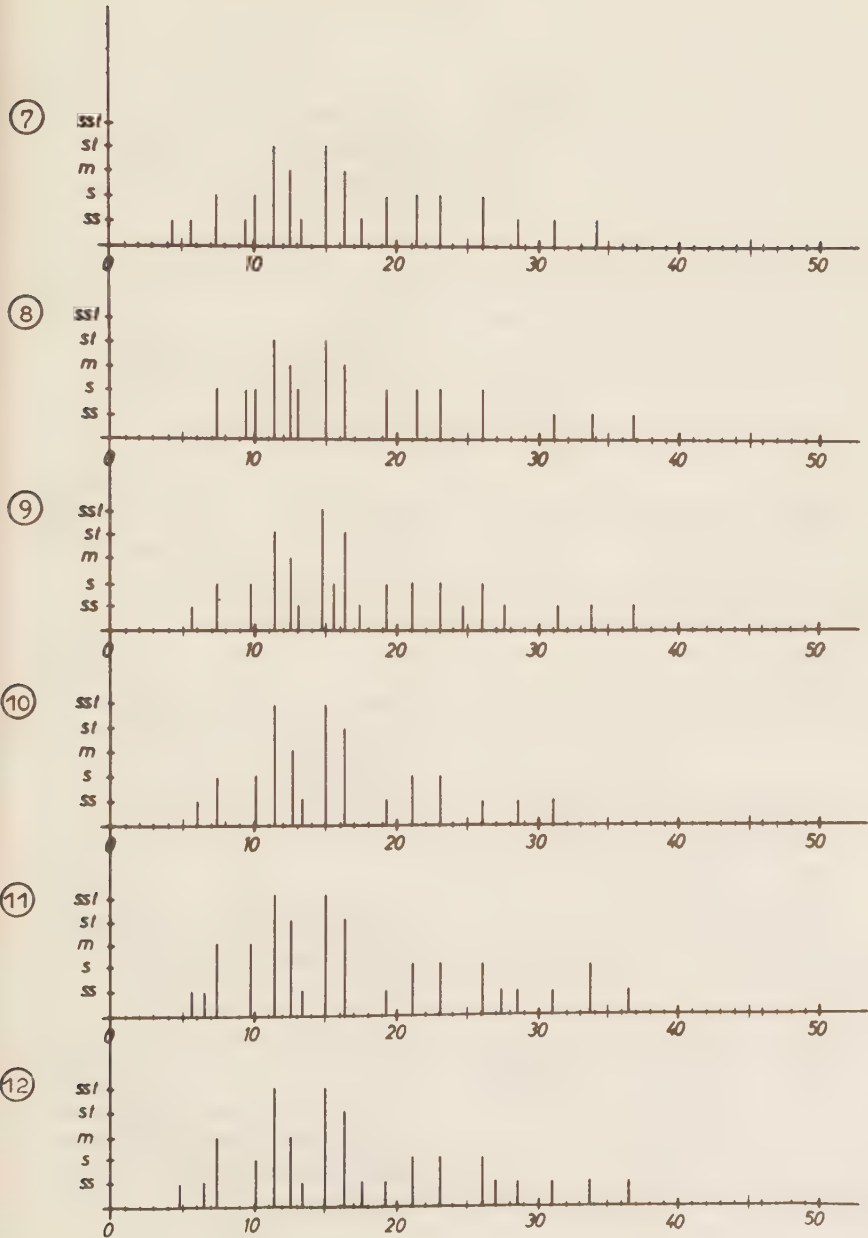
⑤



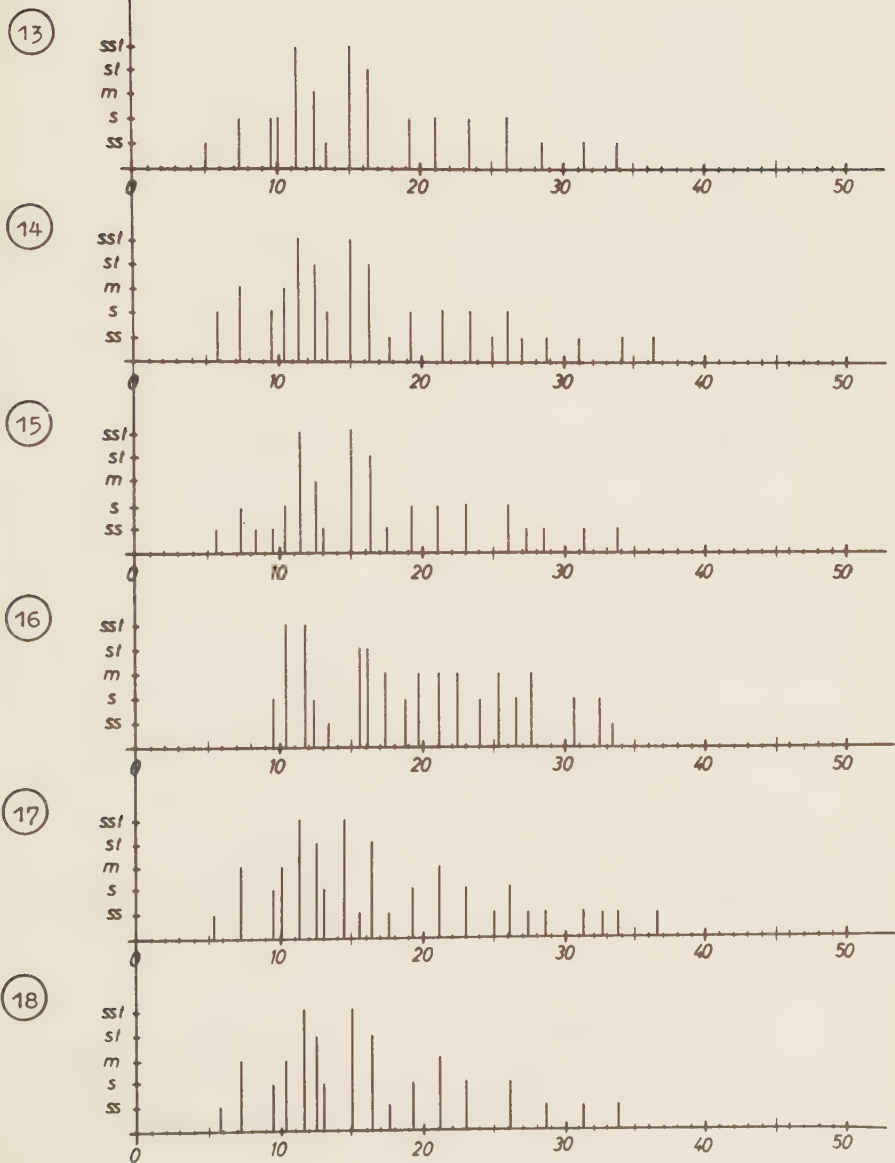
⑥



- | | | |
|---|-------------------------------------|---|
| ① | $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ | 4. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ② | $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ | 4. Ansatz
nach 20-stündigem Aufbewahren
bei Raumtemperatur
aufgenommen |
| ③ | $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ | 4. Ansatz
nach 40-stündigem Aufbewahren
bei Raumtemperatur
aufgenommen |
| ④ | $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ | 6. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ⑤ | $\text{TiCl}_3 \cdot 7 \text{NH}_3$ | 10. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ⑥ | $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ | 13. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |

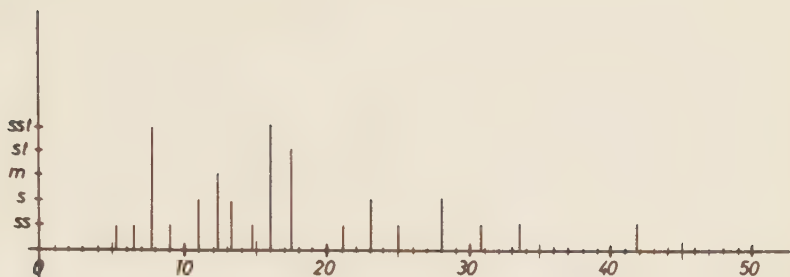


- | | | |
|---|--|--|
| ⑦ | $\text{TiBr}_{2,97} \cdot 5,07 \text{ NH}_3$ | 1. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ⑧ | $\text{TiBr}_{3,08} \cdot 5,77 \text{ NH}_3$ | 2. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ⑨ | $\text{TiBr}_{3,2} \cdot 7,7 \text{ NH}_3$ | 5. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ⑩ | $\text{TiBr}_{3,02} \cdot 5,75 \text{ NH}_3$ | 7. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen |
| ⑪ | $\text{TiBr}_{3,02} \cdot 5,75 \text{ NH}_3$ | 7. Ansatz
nach 18-stündigem Aufbewahren
bei Raumtemperatur
aufgenommen |
| ⑫ | $\text{TiBr}_{3,02} \cdot 5,75 \text{ NH}_3$ | 7. Ansatz
nach 36-stündigem Aufbewahren
bei Raumtemperatur und vorheriger
Kühlung (-78° , 1 ^h lang)
aufgenommen |

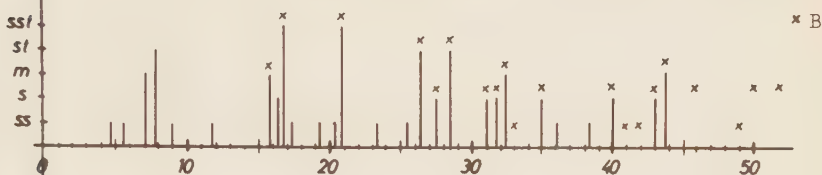


- (13) $\text{TiBr}_{3,08} \cdot 5,37 \text{ NH}_3$ 18. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen
- (14) $\text{TiBr}_{3,11} \cdot 5,81 \text{ NH}_3$ 19. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen
- (15) $\text{TiBr}_{3,08} \cdot 5,54 \text{ NH}_3$ 21. Ansatz
kurz nach dem Abfüllen
aufgenommen
- (16) $\text{TiBr}_{3,00} \cdot 7,99 \text{ NH}_3$ 17. Ansatz
Produkt wurde bei -75°
getrocknet; kurz nach dem
Abfüllen aufgenommen
- (17) $\text{TiBr}_{3,00} \cdot 5,20 \text{ NH}_3$ 17. Ansatz
Produkt wurde bei -45°
getrocknet; kurz nach dem
Abfüllen aufgenommen
- (18) $\text{TiBr}_{3,05} \cdot 5,31 \text{ NH}_3$ 17. Ansatz
Produkt wurde bei -38°
getrocknet; kurz nach dem
Abfüllen aufgenommen

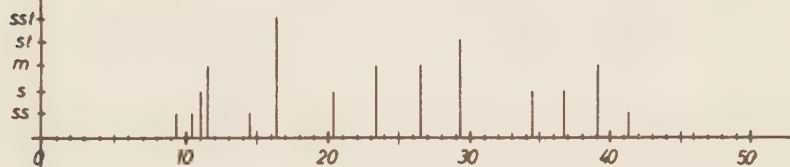
19



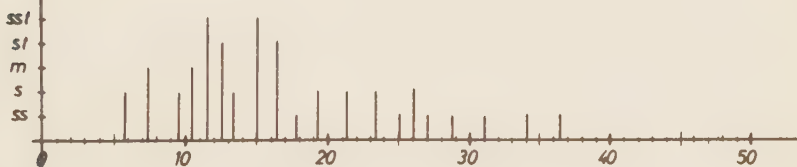
20



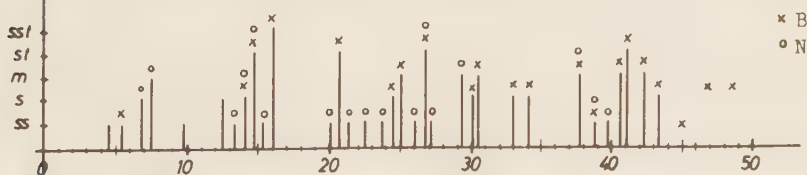
21



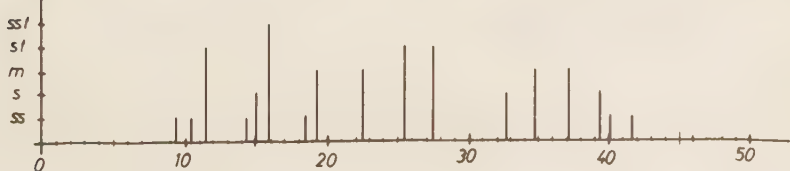
22



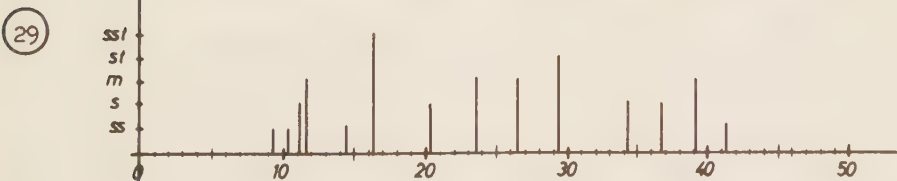
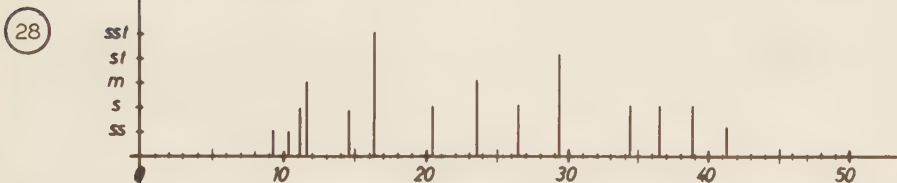
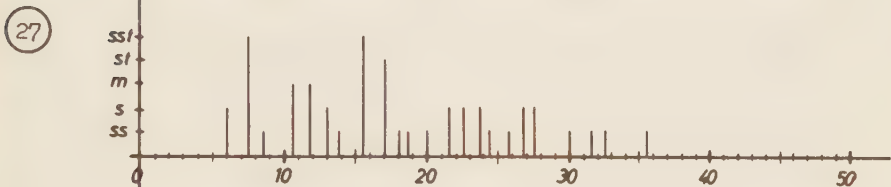
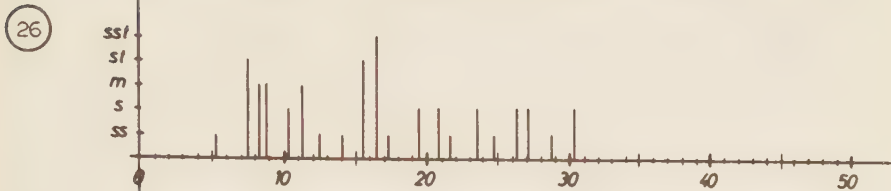
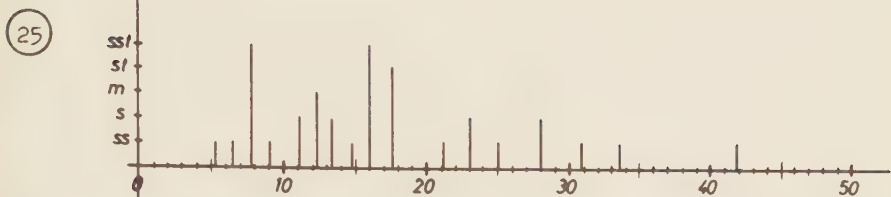
23



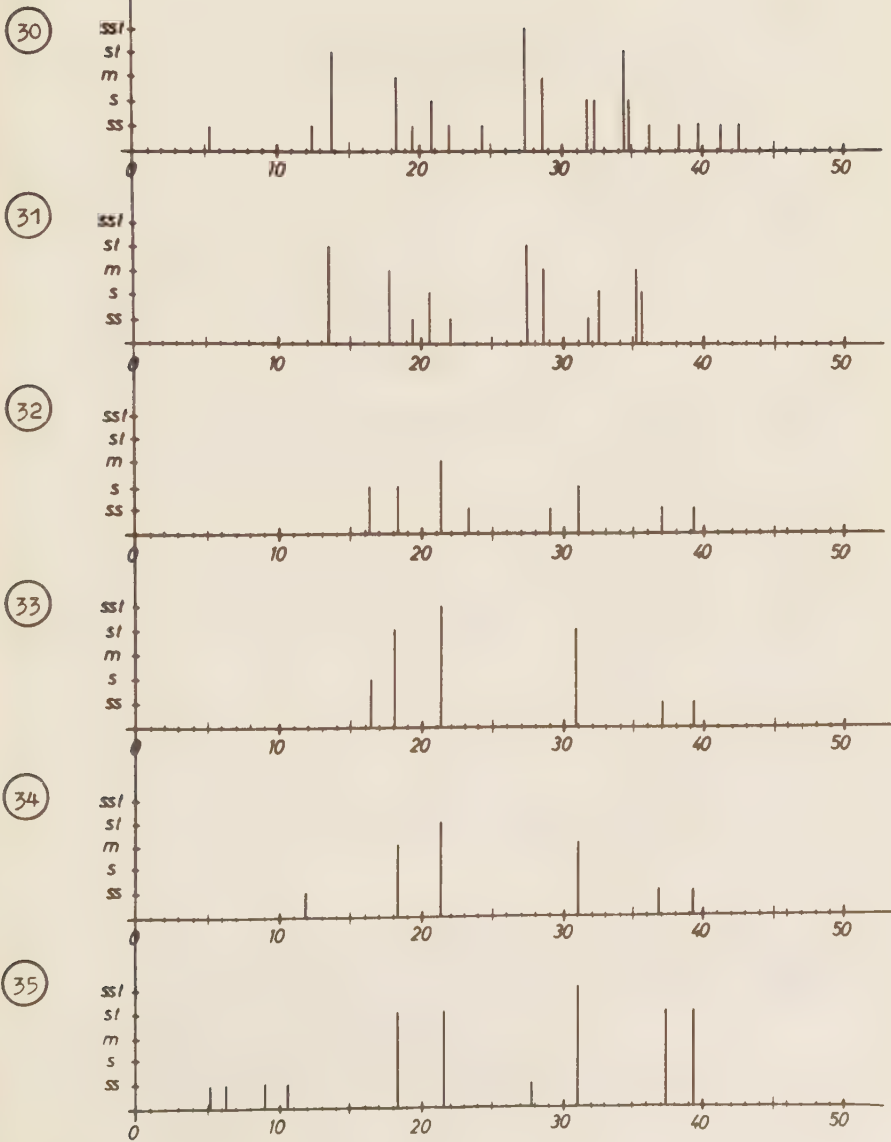
24



- (19) $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ 13. Ansatz
- (20) TiCl_3 eigenes Produkt
x B Blättchenform
- (21) NH_4Cl p.a. von Merck
- (22) $\text{TiBr}_{3,11} \cdot 5,81 \text{NH}_3$ 19. Ansatz
- (23) TiBr_3 eigenes Produkt
x B Blättchenform
o N Nadelform
- (24) NH_4Br p.a. von Merck



- (25) $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ 13. Ansatz
- (26) $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ Abbauprodukt von
 $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ bei 170°C
- (27) $\text{TiCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ Abbauprodukt von
 $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ bei
 0°C (isotherm)
- (28) $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ nachdem die Substanz lange
bei Zimmertemperatur an
der Luft gelegen hatte
- (29) NH_4Cl p.a. von Merck



- (30) an der Luft bei Zimmertemperatur zersetztes Hexamminchlorid (s.Nr.28), nachdem es bei 1000° geglüht worden war
- (31) TiO_2 (Rutil) eigenes Produkt, hergestellt durch Fällung aus schwefelsaurer Lösung mittels NH_3 ; Niederschlag wurde etwa 8 Tage dialysiert
- (32) Restprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ bis 450°C (Abbauversuch Nr.1)
($\text{TiN}_{1,5}$)
- (33) Restprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ bis 420°C (Abbauversuch Nr.8)
($\text{TiN}_{1,3}$)
- (34) Restprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ bis 370°C (Abbauversuch Nr.9)
($\text{TiN}_{1,3}$)
- (35) TiN (diese DEBYE-SHERRER-Aufnahme wurde uns freundlicherweise von der Metallgesellschaft in Ffm zur Verfügung gestellt)

gleich der Diagramme 1, 2 und 3 untereinander zeigt, daß sich die Substanz auch nach etwa 40 Stunden nicht wesentlich verändert hatte (vgl.S.93 Nr.10, 11 und 12).

Die Diagramme der $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ - Verbindungen zeigen bis auf die Intensität der Linie bei etwa 7,5 eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Hexamminchloride. Auch hinsichtlich geringer Unterschiede in der NH_3 -Molzahl verhalten sie sich analog (s.S.93-96). Bemerkenswert jedoch ist das Diagramm für $\text{TiBr}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ (S.95 Nr.16). Es unterscheidet sich bezüglich Lage und Intensität der Linien wesentlich von den anderen Diagrammen, was bis zu einem gewissen Grad den Schluß auf eine andere Struktur zuläßt.

Auf Seite 97 sind die Diagramme der Hexamminhalogenide, der reinen Trihalogenide sowie der Ammoniumhalogenide beider Typen aufgezeichnet^(x). Auf den ersten Blick vermeint man viele markante Linien der beiden letzteren auch in den Diagrammen der Hexammin-Verbindungen - insbesondere im ersten Drittel - zu erkennen; indessen läßt ein exakterer Vergleich der Linienlagen wie -intensitäten den Schluß nicht gerechtfertigt erscheinen, daß in den Hexamminhalogeniden im wesentlichen noch das TiX_3 - und NH_4X -Gitter vorliegt^(xx) (vgl.auch Kapitel C S.105).

(x) Die in den TiX_3 -Diagrammen mit x bzw. o markierten Linien entsprechen denjenigen, die HOLZE⁽²⁵⁾ für die Titan-trihalogenide gefunden hat. Damit wird bestätigt, daß die hier dargestellten Titan-trihalogenide beide Modifikationen (vgl.S.13) enthielten.

(xx) vgl.auch KAUPA⁽²²⁾, der analoge Betrachtungen an den Systemen NaCl/TiCl_3 , KCl/TiCl_3 sowie KBr/TiBr_3 angestellt hat.

Die Diagramme auf Seite 99 zeigen die Linien der $\text{TiCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ - Verbindungen verschiedener Zersetzungsstufen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich das Diagramm für $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (Nr.27) in seinem charakteristischen Teil nicht wesentlich von dem des Hexammins unterscheidet (vgl.auch S.90), während dasjenige der $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ - Verbindung (Nr.26) doch bereits eine augenscheinliche Veränderung aufweist; dabei ist zweifelsohne eine gewisse Tendenz zum TiCl_3 -Diagramm (S.97 Nr.20) hinsichtlich der Linien bei 7,5 und 8 sowie 15,5 und 16,5 vorhanden.

Diagramm Nr.28 ($\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ nach Zersetzung an der Luft) ist offensichtlich identisch mit dem von NH_4Cl (Nr.29), sowie auch Nr.30 und 31 (S.101) eindeutig derselben Substanz zugeordnet werden müssen (TiO_2 , Rutil). Dies bestätigt die Analyse dieses Produkts, und es kann somit als sicher angenommen werden, daß die Zersetzung unter diesen Bedingungen im Sinne der Reaktion $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \longrightarrow \text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ verläuft^(x).

Schließlich findet die Analyse des schwarzen Restproduktes beim totalen isochoren Abbau, die dieses als Ti-N - Verbindung ausweist (vgl.Tab.77), weitgehendst Bestätigung durch die Diagramme Nr.32, 33 und 34, welche mit 35 (reines TiN) so gut wie identisch sind.

(x) s.(19); WOLFRAM⁽⁵⁷⁾ kommt bei Zersetzungsversuchen am System $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ zu einem analogen Ergebnis.

C) Schlußbetrachtung

(Versuch einer Konstitutionsaufklärung)

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lassen mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß die gewonnenen TiX_3/NH_3 -Verbindungen wahre Ammine sind entsprechend einer Bruttozusammensetzung $\text{TiX}_3 \cdot x\text{NH}_3$ (vgl.S.47, 103 und 86).

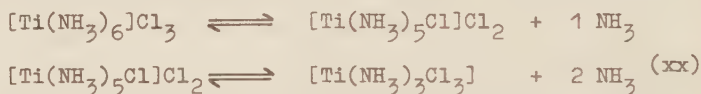
Die Beantwortung der Frage, ob es sich dabei um eine Anlagerungsverbindung vom Typ $\text{TiX}_3 \cdot x\text{NH}_3$ (A) oder um einen Kationenkomplex der Art $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_x \text{X}_{6-x}] \text{X}_{x-3}$ handelt, ist wegen der großen Instabilität speziell dieser Titanammine sehr schwierig und kann aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit nicht eindeutig erfolgen; wie auch z.B. BILTZ⁽⁷³⁾, WERNER⁽⁷⁴⁾ sowie FOWLES u. NICHOLLS⁽⁷⁵⁾ in ihren allgemeinen Betrachtungen über Ammoniakate einräumen, daß in den meisten Fällen eine strenge Klassifizierung nicht möglich ist.

Die vorliegenden Analysenergebnisse (S.32-38) gestatten darüber keine Aussage; indessen kann man aufgrund der Debyeogramme (S.91-102) in Verbindung mit den Abbau-Ergebnissen (S.73-80) doch eine gewisse Zuordnung treffen:

1. In den Strichdiagrammen der Hexamminhalogenide sind weder die Linien der reinen Trihalogenide noch die der Ammoniumhalogenide eindeutig vorzufinden (vgl.S.103; s.auch KAUPA⁽²²⁾).

2. Das Strichdiagramm des $\text{TiCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ gleicht im wesentlichen demjenigen des Hexammins^(x) (s.S.99).
3. Im Strichdiagramm des $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ wird eine Tendenz zum Diagramm des reinen TiCl_3 deutlich^(x) (s.S.99),
4. Bei weiterer NH_3 -Abgabe verläuft die Zersetzung irreversibel (s.S.82 sowie Abb.73).

Diese Tatsachen lassen sich zwanglos erklären, wenn man ihnen den Komplextyp $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_x^{\text{X}_{6-x}}]_{\text{X}-3}$ zugrunde legt. Folgender Mechanismus der Zersetzung wäre dann plausibel:



Mit weiterer NH_3 -Abgabe würde also zwangsläufig die noch oktaedrische - wenn auch sicherlich stark verzerrte - Koordination im $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ zerstört unter Auftreten verschiedenartigster Sekundärreaktionen, wodurch die folgende Zersetzung irreversibel verläuft (vgl.auch S.110).

Ein Vergleich der Hexamminchlorid-Diagramme an den HULLSchen Kurven konnte mit einiger Sicherheit die Zuordnung zur hexagonalen Symmetrie erlauben und ergab eine abgeschätzte Gitterkonstante $a > 10 \text{ \AA}$ (gegenüber $\sim 2,5 \text{ \AA}$ im TiCl_3 ⁽²⁰⁾ bzw. $\sim 2,7 \text{ \AA}$ im TiBr_3 ⁽²⁵⁾). Diese Befunde sind in guter Überein-

(x) Zu analogen Ergebnissen kam PEYRONEL⁽⁷²⁾ bei Untersuchungen am $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

(xx) Bei den Amminen des CrCl_3 und CoCl_3 konnte die Existenz solcherart Zwischenverbindungen nachgewiesen werden (s.z.B. SCHMITZ-DUMONT⁽⁴¹⁾). Ebenfalls völlig analog formulieren HARTMANN u.Mitarb.⁽¹³⁾ Aquokomplexe des dreiwertigen Titans im Rahmen spektrophotometrischer Untersuchungen am $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

stimmung mit den von BILTZ⁽⁷³⁾ berechneten Werten für Verbindungen vom Typ $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2^{(x)}$ mit $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ und Zn . Dieser Befund spricht stark für den K-Typ^(xx).

Die im Vorstehenden aufgrund der Abbau-Ergebnisse ausgeführten Schlußfolgerungen beziehen sich direkt nur auf die Amminchloride, können jedoch sicherlich hinsichtlich des auch sonst ähnlichen Verhaltens der Amminbromide (vgl. Bildung, Analyse, röntgenographische sowie magnetische Eigenschaften) mit einer gewissen Berechtigung auf diese erweitert werden.

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen lassen keine eindeutige Entscheidung zu, weisen jedoch stark auf den Komplextyp hin:

Die μ_{eff} -Werte für Raumtemperatur liegen bei beiden Hexamminhalogeniden niedriger, als man aufgrund der Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2} \quad (L = \text{Bahndrehimpulsquantenzahl}, S = \text{Spinquantenzahl})$$
für volle Auswirkung des Bahnmoments (bei weitgehender Vernachlässigung der Spin-Bahnkopplung) erwarten sollte; sie liegen jedoch noch über dem theoretischen Wert von 1,73 [B.M.], der sich nach der reinen Spinformel $\mu_{\text{eff}} = [4S(S+1)]^{1/2}$ mit $S = 1/2$ für ein d-Elektron errechnet. (Vgl.z.B. PEYRONEL⁽⁷²⁾ für $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$)

(x) Die Berechnungen von BILTZ zeigen zweierlei:

1. Die Gitterkonstanten für die entsprechenden $-\text{Cl}_3$ - Verbindungen sind nur ganz geringfügig größer.
2. Das Verhältnis der Molvolumina der Hexamminhalogenide zu den reinen Halogeniden ist bei den -chloriden größer als bei den -bromiden. Dies könnte u.a. den größeren $\varnothing$ -Wert beim $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ gegenüber dem beim $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ erklären (magnetische Verdünnung)(s.Tab.55).

(xx) vgl.S.18 (Volumenvergrößerung, Bildungswärme)

Dies läßt darauf schließen, daß das Bahnmoment, welches z.B. in den reinen Titan(III)-halogeniden noch stark wirksam ist ($\mu_{\text{eff}}(\text{TiCl}_3) = 2,42$ und $\mu_{\text{eff}}(\text{TiBr}_3) = 2,3$ [B.M.]^(x)), in den Hexamminhalogeniden weitgehend unterdrückt wird.

Bereits VAN VLECK⁽⁷⁶⁾ hat diese Tatsache auf die Wirkung niedrig symmetrischer elektrischer Felder, die von den Liganden erzeugt werden, zurückgeführt. Quantentheoretische Überlegungen am Einelektronen-Problem zeitigen ebenfalls das Ergebnis, daß als Folge der Ligandenfeldeinwirkung auf die freien Ionen der Elemente der ersten Übergangsmetallreihe für die oktaedrischen high spin - Komplexe z.B. der Konfiguration d^1 ein gewisser Bahnmomentbeitrag erwartet werden sollte (siehe z.B. bei SCHLÄFER⁽⁷⁷⁾).

Das magnetische Verhalten der meisten bisher untersuchten Titan(III)-Komplexe^(xx) - auch der den Hexamminhalogeniden sehr ähnlichen Hexaquoalogeniden⁽²⁴⁾ - bestätigt diese Theorie; außerdem geben spektrophotometrische Untersuchungen an denselben Anlaß, eine echte Komplexstruktur mit oktaedrischer bzw. tetraedrischer Symmetrie anzunehmen⁽⁺⁾.

Die starke Temperaturabhängigkeit der μ_{eff} -Werte bei den Titan-Hexamminhalogeniden, die ebenfalls bei allen bekannten Titan(III)-Komplexen mehr oder weniger stark beobachtet wird, könnte in Verbindung mit dem erhöhten μ_{eff} -Wert für Raumtemperatur der KOTANIschen Beziehung⁽⁺⁺⁾ ent-

(x) Die Werte wurden von HOLZE⁽²⁵⁾ ermittelt

(xx) s.bei GÖTZ⁽²⁴⁾

(+) s.HARTMANN u.Mitarb.^(11,13); vgl.z.B. auch PEYRONEL⁽⁷²⁾, der vom $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ Infrarotspektren aufgenommen hat.

(++) s.S.48

sprechend auf oktaedrische Koordination zurückgeführt werden; jedoch lassen die vergleichsweise großen Abweichungen der eigenen Werte für μ_{eff} (Raumtemperatur) und $\varnothing$ von denen KOTANIs dahingehend starke Bedenken aufkommen. Selbst wenn man aufgrund dessen ein erheblich verzerrtes Oktaeder annimmt, könnten dessen Ecken ebenso der Konstitution $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3](\text{NH}_3)_3$ wie auch der des $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ entsprechend besetzt sein.

Die Ergebnisse insgesamt betrachtet, scheinen die Tatsachen doch relativ überzeugend auf den Typ $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ hinzuweisen. Exaktere Beweise könnten unter Umständen spektrophotometrische Untersuchungen sowie Leitfähigkeitsmessungen bzw. Bestimmung der Überföhrungszahlen liefern.

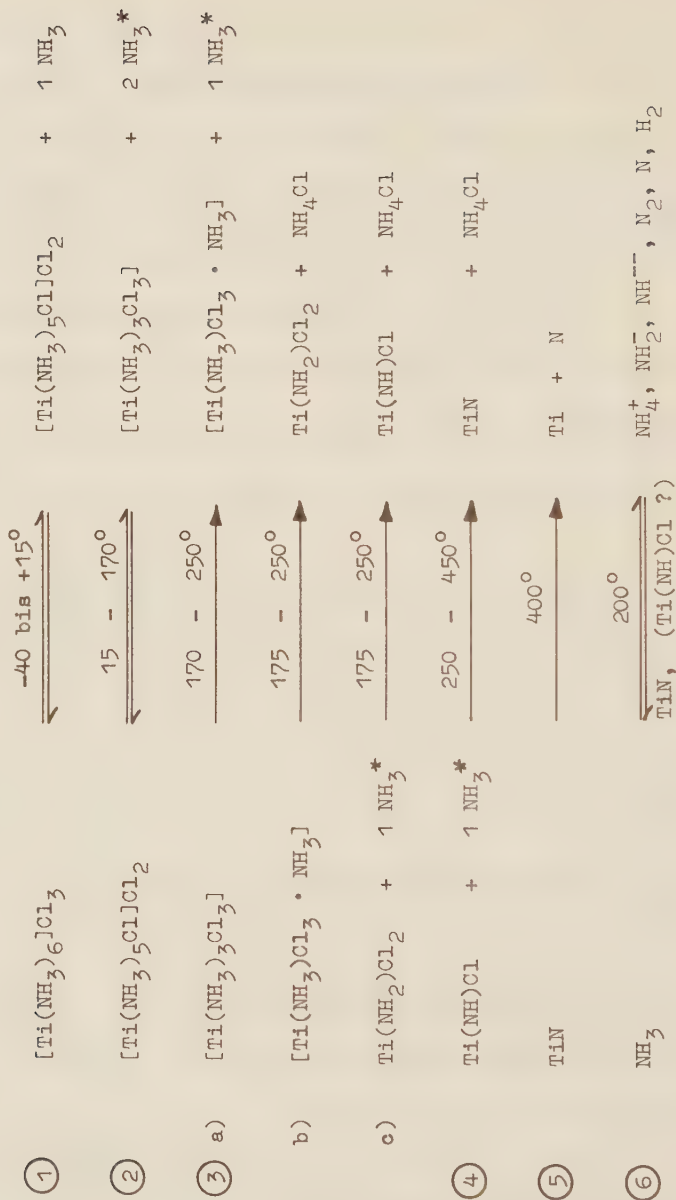
Letztlich wird versucht, ein Reaktionsschema speziell für das Hexamminchlorid aufzustellen, das die hier gefundenen Ergebnisse unter besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen beim Abbau befriedigend zu erklären vermag. (s.S.110).

Von den in diesem Schema auf der rechten Seite in Erscheinung tretenden 3 Molen NH_3 verbleiben am Ende des Abbaus nurmehr etwa 1,5 im Gasraum (vgl. Abb. 73). Da in der Endgasphase Zersetzungsprodukte des NH_3 nachgewiesen werden konnten (vgl. S. 85/7), kann man annehmen, daß für die Sekundärreaktionen ab 250° 2 Mole NH_3 verbraucht werden (im Schema S. 110 mit * bezeichnet) und die über 1 NH_3 gefundene Menge Gas am Ende des Versuchs diesen Zersetzungsanteilen gemäß Stufe 6 des Schemas zuzuschreiben ist.

Es ist nicht genau festzustellen, ob bei Stufe 3 nur 1 Mol NH_3 in den Gasraum abgegeben wird und die Reaktion des Restproduktes mit NH_3 zu NH_4Cl - das bereits ab etwa 175°

Reaktionschema

der thermischen Zersetzung des $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$



in Erscheinung tritt - intramolekular verläuft, oder ob praktisch 2 Mole NH_3 abgegeben werden, wobei jedoch das eine Mol bereits mehr oder weniger im Kristallverband zur Reaktion kommt, wie dies durch die Formulierung der Stufe 3 b) angedeutet wird. Beide Möglichkeiten ergeben denselben Kurvenverlauf im Bereich $150 - 250^\circ$ (s. Abb. 73). Wahrscheinlich liegt in Wirklichkeit eine Überlagerung beider Reaktionstypen vor.

Es ist überhaupt sehr wahrscheinlich, daß der Übergang vom $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ zum TiN mit steigender Temperatur kontinuierlich erfolgt (vgl. auch S. 83 Fußnote) und sich die Reaktionen 3-6 unter Bildung noch anderer verschiedenartiger Zwischenverbindungen überschneiden.

Das Auftreten von geringen Anteilen HCl im Gasraum (vgl. das Massenspektrogramm auf S. 85) könnte auf Nebenreaktionen bei Stufe 4 zurückgeführt werden. Hierbei sei bemerkt, daß die Bildung des auftretenden NH_4Cl aus NH_3 und HCl sehr unwahrscheinlich ist, wie z.B. BRAKER⁽⁷⁸⁾ aufgrund eingehender Untersuchungen zeigen konnte.

Die katalytische Wirkung von TiN bei der Zersetzung des NH_3 (Stufe 6), wie sie auch von FOWLES u. POLLARD⁽⁴⁹⁾ angenommen wird, erscheint sehr plausibel, besonders auch in Anbetracht einer manchmal bei dem schwarzen Restprodukt der Abbaueversuche beobachteten Pyrophorität; möglicherweise übt $\text{Ti}(\text{NH})\text{Cl}$ eine ähnliche Wirkung aus.

Wenn man Produkte der Art $\text{Ti}(\text{NH}_2)\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ bzw. $\text{Ti}(\text{NH}_2)_2\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ - wie sie bei einer Ammonolyse-

reaktion im System $\text{TiCl}_3/\text{NH}_3$ (flüssig) erwartet werden sollten - annimmt, läßt sich kein vernünftiges Reaktionsschema aufstellen, das auch den übrigen Ergebnissen gerecht wird. Dies kann zweifelsohne ebenfalls als Bestätigung gelten, daß bei der Darstellung der Hexammine keine Ammonolyse stattfindet.

D) Zusammenfassung

TiCl_3 und TiBr_3 wurden nach der bewährten Methode von SAINT-CLAIRE DEVILLE hergestellt und anschließend in einer eigens dafür konstruierten Hochvakuum-Apparatur mit flüssigem NH_3 bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Dabei entstanden definierte Ammoniakate folgender Zusammensetzung:

$T = -75^\circ\text{C} : \quad \text{TiCl}_3 \cdot 7 \text{ NH}_3 , \quad \text{TiBr}_3 \cdot 8 \text{ NH}_3 ;$

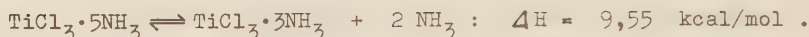
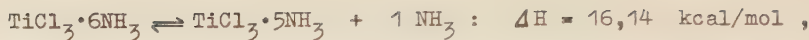
$T = -61^\circ\text{C} : \quad \text{TiBr}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3 ,$

$T = -54^\circ\text{C} : \quad \text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3 .$

Es konnte glaubwürdig gemacht werden, daß die bei diesen Reaktionen auftretenden Sekundärererscheinungen auf Ammonolyse von geringen Anteilen Titan(IV)-Verbindungen in den Trihalogeniden zurückzuführen sind, wodurch demonstriert wird, daß vernachlässigbar erscheinende Fakten bisweilen unliebsamere Effekte auszulösen vermögen, als man gemeinhin annehmen geneigt ist.

$\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$ wurde im Temperaturbereich -40 bis 150°C reversibel und zwischen 150 und 450°C irreversibel thermisch abgebaut. Dadurch konnte die Existenz von $\text{TiCl}_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ NH}_3$ sowie von Ti/N - Verbindungen mit wechselndem N-Gehalt nachgewiesen werden.

Die Auswertung der $\log p = f(1/T)$ - Funktionen im reversiblen Bereich führte zu folgenden Teilreaktionsenthalpien:



Im irreversiblen Reaktionsbereich wurde festgestellt, daß ab etwa 175° NH_4Cl in Erscheinung trat , und im weiteren Verlauf der Zersetzung alles Chlor in dieser Form abgegeben würde. Bei etwa 250° war mit der Abgabe von etwa 4 Mol NH_3 der Maximaldruck erreicht. In Anbetracht der schon vorher eingetretenen Cl-Abspaltung (NH_4Cl) kann als sicher gelten, daß das in der festen Phase vorliegende Produkt mit 2 NH_3 nicht die Verbindung $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ NH}_3$ ist, wie SCHUMB u. SUNDSTRÖM⁽⁸⁾ behaupten.

Am Ende des Abbaus verblieben schwarze, bisweilen pyrophore Ti-N - Verbindungen. Über diese Befunde hinaus können für den irreversiblen Bereich keine exakten Aussagen gemacht werden.

Magnetische Untersuchungen beider Titan(III)-hexamminhalogenide ergaben temperaturabhängigen Paramagnetismus. Die errechneten μ_{eff} -Werte für Raumtemperatur lagen etwas höher, als sie aufgrund eines ungepaarten Elektrons sein sollten. Als Maß der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus wurden nach der CURIE-WEISSschen Beziehung Werte für die WEISSsche Konstante $\varnothing$ von -48° für das Titan(III)-hexamminchlorid und -83° für das Titan(III)-hexamminbromid gefunden.

Die Ergebnisse der Analysen, Röntgenuntersuchungen, magnetischen Messungen und des Abbaus konnten durch sinnvollen Vergleich untereinander sowie mit analogen bereits untersuchten Systemen die Formulierung der Hexamminhalogenide als echte Komplexe des Typs $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ berechtigt erscheinen lassen.

E) Anhang

I Kryostat

Für die Entwicklung des nachstehend beschriebenen Systems wurden u.a. einige Angaben aus der einschlägigen Literatur^(x), etwas verbessert und modifiziert, verwendet.

Als Kühlbad diente Methanol; Kühlmittel war flüssige Luft. Kühlung und Temperaturregelung funktionierten folgendermaßen (vgl. Abb. 118):

1. Mittels Preßluft wird aus der Kanne L flüssige Luft durch den Heber H_1 in den Dewar D_1 solange übergedrückt, bis sie den Boden der Glasbirne B_1 berührt.
2. Infolge der dadurch bewirkten Abkühlung der trockenen Luft in B_1 vermindert sich der Druck in der Birne, und der Quecksilber-Meniskus im rechten Schenkel von Ventil V_1 sinkt solange, bis das untere Ende des Glasrohres G_1 frei ist. Jetzt strömt dort die Preßluft aus, der Druck in der Kanne L läßt nach, und die Zufuhr von flüssiger Luft nach D_1 hört auf.

Beim Verbrauch von flüssiger Luft aus D_1 wird der Boden von B_1 etwas erwärmt, der Druck im linken Teil von V_1 steigt an, das Quecksilber im rechten Schenkel steigt hoch und verschließt die Öffnung von G_1 . Dadurch wird die Preßluft nach L weitergeleitet und drückt dort wieder flüssige Luft nach D_1 . Usw.usw.

Durch diese Kombination wird erreicht, daß D_1 immer gleichmäßig mit flüssiger Luft gefüllt ist, was Voraus-

(x)WARD⁽⁷⁹⁾, FELD u.KLEIN⁽⁸⁰⁾, FEHER⁽⁸¹⁾, HENNING⁽⁸²⁾.

setzung für den Transport konstanter Mengen zur Kühlung nach Dewar D_2 ist.

Durch Verschieben von G_1 sowie von B_1 in der Vertikalen kann das Niveau in D_1 verändert werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zur Erzielung eines möglichst optimalen Temperaturgefälles an B_1 und zur Vermeidung unliebsamer Eisbildung D_1 bis etwa 1 cm unterhalb des Randes zu füllen. Dadurch wird allerdings ein etwas größerer Verdampfungsverlust an flüssiger Luft in Kauf genommen.

3. Bei Betrieb der Ölpumpe saugt diese über den Strömungsmesser S flüssige Luft aus D_1 durch den Heber H_2 nach D_2 in das U-Rohr U, wo sie kühlt, verdampft und in Richtung zur Pumpe hin weitergesaugt wird.

Dies geschieht kontinuierlich solange, wie der Stöpsel M im Ventil V_2 die untere geschliffene Öffnung des Glasrohres G_2 verschließt.

Durch die allmähliche Abkühlung des Methanols in D_2 mindert sich der Druck in der Birne B_2 (analog B_1) sowie im linken Teil von V_2 , der Quecksilbermaniskus im rechten Schenkel sinkt, bis bei einem kritischen Wert die Kraft auf M nach unten größer wird als die infolge der Saugwirkung der Pumpe nach oben.

Der Stöpsel sinkt etwas ab, gibt die Öffnung von G_2 frei, die Pumpe saugt vornehmlich von dort Luft an, und die Zufuhr flüssiger Luft nach D_2 hört auf. Bei allmählicher Wiedererwärmung des Methanols verläuft dieser Vorgang in umgekehrter Richtung, bis M wieder G_2 verschlossen hat. Usw.usw.

Zu Beginn des Versuchs wird das Methanol auf die gewünschte Temperatur vorgekühlt und die Höhe des Quecksilbermaniskus in V_2 sowie die von G_2 entsprechend reguliert.

Analog kann während einer Versuchsreihe die Kühltemperatur schnell neu eingestellt werden.

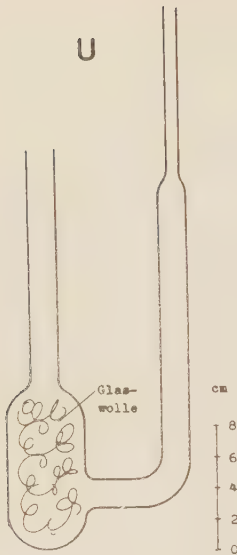
Der Strömungsmesser S dient zur Kontrolle der Saugleistung, die mittels eines "Falschluf-Hahnes" an der Pumpe reguliert werden kann. Die Falle F soll Quecksilber, falls dieses infolge eines evtl. Versagens von V_2 in die Pumpenleitung gerät, auffangen.

4. Die Betriebssicherheit der Anlage war ausgezeichnet; sie lief öfters ununterbrochen etwa 4 Monate hindurch, wobei die Kanne L alle 20 Stunden gegen eine volle ausgewechselt wurde.
5. Die Temperaturkonstanz war für die hier gestellten Anforderungen befriedigend, sie betrug bei -50° etwa $\pm 0,5^\circ$.
6. Arbeitete der Kryostat in Dauerbetrieb bei Temperaturen unterhalb etwa -40°C , dann mußte ca. alle 8 Wochen das Methanol im Dewar D_2 erneuert werden.

Infolge der Kälte kondensierte sich Wasser, die Viskosität der Lösung nahm zu, bis sich schließlich sogar ein weißer Kristallbrei ausschied.

Die Erneuerung des Kühlbades wurde durch vorsichtiges Abhebern der spezifisch schwereren Lösung vom Boden des Dewars her mittels eines Gummischlauchs bei gleichzeitigem langsamen Nachgießen frischen Methanols (das auf die Versuchstemperatur vorgekühlt worden war) von oben her bewerkstelligt.

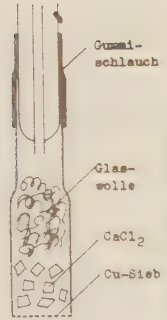
Tr	Trockenrohr (CaCl_2)	M	Verschluß-Stöpsel (s. Abb. 120)
L	Kanne mit flüssiger Luft (25 l)	G ₁	Glasrohr (innen 6 mm Ø)
1	Filter (s. Abb. 120)	G ₂	Glasrohr (unteres Ende geschliffen, innen 9 mm Ø)
H ₁ , H ₂	Heber (evakuiert, versilbert)		
2	Filter (s. Abb. 120)	R	Rührer
D ₁	Dewar - Gefäß (2 l, enthält fl. Luft)	U	U-Rohr (mit Glaswolle gefüllt; s. Abb. 120)
D ₂	Dewar - Gefäß (4 l, enthält Methanol)		
V ₁ , V ₂	Regel - Ventile (mit Quecksilber gefüllt; s. Abb. 120)	T	Thermometer (-120 bis +20°)
B ₁	Glasbirne (etwa 50 cm ³)	RG	Reaktionsgefäß
B ₂	Hohlbehälter (Kupferblech, 600 cm ³)	S	Strömungsmesser (m. Paraffinöl)
		K	Kapillarrohr (etwa 3 mm Ø)
		F	Sicherheitsflasche



1



2



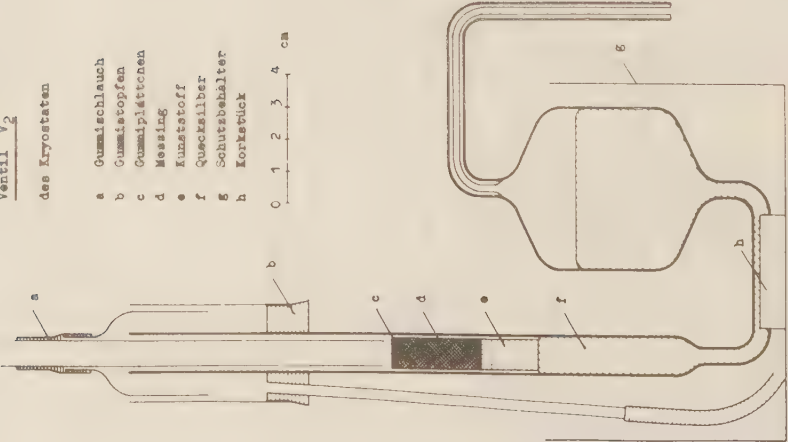
0 1 2 3 4 cm

Ventil V₂

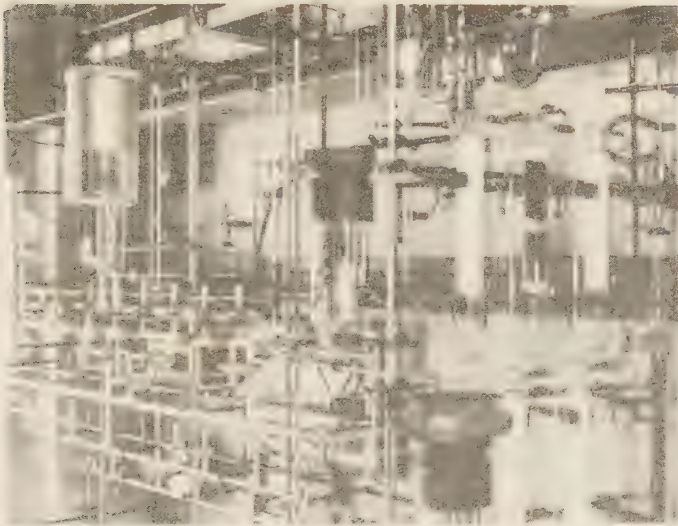
des Kryoataten

- a Gummischlauch
- b Gummi-stopfen
- c Gummi-plättchen
- d Messing
- e Kunststoff
- f Quacksilber
- g Schutzbehälter
- h Korkstück

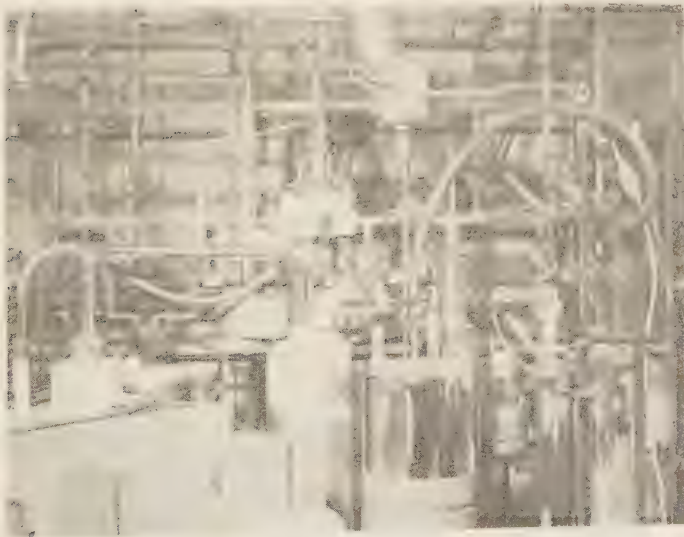
0 1 2 3 4 cm



II Hochvakuumapparatur (Gesamtansicht)



III Kryostat (Gesamtansicht)



F) Literaturverzeichnis

- (0) P.OVIDIUS NASO Briefe aus dem Pontus, 3, 4, 79
- (1) G.W.A.FOWLES u. F.H.POLLARD J.Chem.Soc.(London)
527 (1953) 2588-2593
- (2) O.RUFF u. F.EISNER Ber.41 (1908) 2250;
Ber.64 (1908) 2262
- (3) A.BRAGER Acta physicochim. URSS 10 (1939) 887
- (4) A.STÄHLER Ber.38 (1905) 2619
- (5) M.BLIX u. W.WIRBELAUER Ber.36 (1903) 4228
- (6) G.W.A.FOWLES u. D.NICHOLLS J.Chem.Soc.(London)
(1961) 95
- (7) A.ROSENHEIM u. O.SCHÜTTE Z.anorg.Ch.26 (1901) 245
- (8) W.C.SCHUMB u. R.F.SUNDSTRÖM J.Am.Chem.Soc.55
(1933) 596
- (9) H.GEORGES u. A.STÄHLER Ber.42 (1909) 3200
- (10) O.SCHMITZ-DUMONT, P.SIMONS u. G.BROJA Z.anorg.Ch.
258 (1949) 307/22
- (11) H.HARTMANN u. H.L.SCHLÄFER Z.phys.Ch.197 (1951) 116
- (12) H.HARTMANN, H.L.SCHLÄFER u. K.H.HANSEN Z.anorg.allg.
Ch.284 (1956) 153
- (13) H.HARTMANN, H.L.SCHLÄFER u. K.H.HANSEN Z.anorg.allg.
Ch.289 (1957) 40
- (14) H.L.SCHLÄFER u. R.GÖTZ Z.anorg.allg.Ch.309 (1961) 104
- (15) P.EHRLICH u. G.PIETZKA Naturwiss.40 (1953) 509
- (16) P.EHRLICH u. W.SIEBERT Z.anorg.allg.Ch.303 (1960) 96
- (17) S.K.DUTTA-KOY, A.S.CHAKRAVARTY u. A.BOSE Indian J.
Phys.33 (1959) 483
- (18) G.J.SUTTON Australian J.Chem.12 (1959) 122
- (19) W.SCHROEDER Diplomarbeit, Frankfurt/M. 1956

- (20) W.KLEMM u. E.KROSE Z.anorg.allg.Ch.253 (1947) 218
- (21) R.C.YOUNG with W.C.SCHUMB J.Am.Chem.Soc.52 [3]
(1930) 4233
- (22) G.KAUPA Dissertation, Gießen 1958
- (23) G.PAULUS Dissertation, Frankfurt/M. 1959
- (24) R.GÖTZ Dissertation, Frankfurt/M. 1962
- (25) H.HOLZE Dissertation, Münster 1956
- (26) C.FRIEDEL u. J.GUERIN Ann.Chim.Phys.8 (1876) 24
- (27) H.SCHAFER, E.WEISE u. F.WARTENPFUHL Angew.Ch.69
(1957) 479
- (28) R.NAST u. .PROESCHEL Z.anorg.Ch.256 (1948) 148
- (29) R.NAST u. .PROESCHEL Z.anorg.allg.Ch.272 (1953) 242
- (30) R.NAST u. H.ROOS Z.anorg.allg.Ch.272 (1953) 248
- (31) R.SCHWARZ u. P.SCHENK Ber.63 (1930) 296
- (32) J.S.THOMAS u. W.PUGH J.Chem.Soc.(London)(1931)[1]60
- (33) G.JANDER Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag 1949, S.44-47
- (34) I.MAY Dissertation, Hamburg 1960
- (35) H.BILTZ u. W.BILTZ Ausführung quantitativer Analysen,
5.Aufl.1947 S.65
- (36) H.BILTZ u. W.BILTZ ebenda S.227 (s.auch S.104)
- (37) W.FRESENIUS u. G.JANDER Handbuch der analytischen
Chemie, 3.Teil Band IVb
(1950) 34
- (38) A.VOGEL bei GMELIN, Handbuch der anorg.Chemie
Band V (Ag, Au, Hg) 1914 S.99
- (39) A.SAUER Z.analyt.Ch.12 (1873) 176
- (40) H.BILTZ u. W.BILTZ Ausführung quantitativer Analysen,
5.Aufl.1947 S.197
- (41) O.SCHMITZ-DUMONT Angew.Ch.62 (1950) 562
- (42) G.W.A.FOWLES u. D.NICHOLLS J.Chem.Soc.(London)(1959)
990
- (43) G.W.A.FOWLES, P.G.LANIGAN u. D.NICHOLLS Chem.a.Ind.
(1961) 1167

- (44) M.KOTANI J.phys.Soc.Japan 4 (1949) 293
- (45) K.CH.BUSCHBECK Dissertation, Frankfurt/M. 1957
- (46) W.KLEMM bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und
Funktionen: Atom u.Molekularphysik 1.Teil
(Atome u.Ionen) 1950 S.398
A.PACAULT ebenda S.395
- (47) E.HUSTER bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und
Funktionen I.Band 3.Teil (Molekeln II)
1951 S.534
- (48) F.W.KÜSTER, A.THIEL u. K.FISCHBECK Logarithmische
Rechentafeln (1958) S.192
- (49) G.W.A.FOWLES u. F.H.POLLARD J.Chem.Soc.(London)
962 (1952) 4938 - 42
- (50) W.BILTZ u. W.STOLLENWERK Z.anorg.allg.Ch.114
(1920) 174
- (51) J.JANDER u. E.SCHMID ebenda 304 (1960) 307
- (52) G.RINCK Dissertation, Frankfurt/M. 1956
- (53) H.LUX Anorganisch-chemische Experimentierkunst
(1959) S.488
- (54) R.FRICKE, K.WALTER u. W.LÖHRER Z.Elektrochem.angew.
phys.Ch.47 (1941) 487
- (55) H.GRUBITSCH Anorganisch-präparative Chemie
(Arbeitsmethoden u.ausgewählte Beispiele)
Wien 1950, S.42
- (56) H.SKOLUDEK Dissertation, Frankfurt/M. 1961
- (57) H.WOLFRAM Dissertation, Dresden TH 1913
- (58) H.MOUREU u. C.H.HAMBLET J.Am.Chem.Soc.59 (1937) 33
- (59) R.SCHWARZ u. P.SCHENK Ber.63 (1930) 296
- (60) R.SCHWARZ u. A.JEANMAIRE Ber.65 (1932) 1443
- (61) G.W.A.FOWLES u. E.BANNISTER J.Chem.Soc.(London)
(1958) 751
- (62) O.SCHMITZ-DUMONT, H.BROJA u. H.F.PIEPENBRINK
Z.anorg.Ch.253 (1947) 118
- (63) A.BRAGER Acta physicochimica URSS 11 (1939) 630
- (64) O.RUFF u. O.TREIDEL Ber.45 (1912) 1364
- (65) C.STAHLSCHMIDT Pogg. Ann.125 (1865) 41

- (66) A.W.F.ROGSTADIUS J.pr.Ch.86 (1862) 309
- (67) H.N.WARREN The Chem.Newa 55 (1887) 156
- (68) E.FREMY Compt.rend.52 (1861) 323
- (69) G.SCHNEIDER Z.anorg.Ch.8 (1895) 88
- (70) P.SPACU Z.anorg.allg.Ch.232 (1937) 225
- (71) TROOST Compt.rend.88 (1879) 578
- (72) G.PEYRONEL Gazz.chim.ital.71 (1941) 363
- (73) W.BILTZ Z.anorg.allg.Ch.130 (1923) 93 ff.
- (74) A.WERNER Z.anorg.Ch.3 (1893) 281
- (75) G.W.A.FOWLES u. D.NICHOLLS Quart.Rev.(1962)
Vol.XVI Nr.1/19
- (76) J.H.VAN VLECK Theory of magnetic and electric
susceptibilities, Oxford 1932
- (77) H.L.SCHLÄFER Einführung in die Ligandenfeldtheorie
(erscheint demnächst)
- (78) H.B.BRAKER J.Chem.Soc.(London) 65 (1894) 611
- (79) E.C.WARD Ind.Engng.Chem.analyt.Edit.170 (1938) 10
- (80) M.FELD u. F.S.KLEIN J.sci.Instruments 474 (1954) 31
- (81) F.FEHER Z.Elektrochem.53 (1932) 38
- (82) F.HENNING Z.Instrumentenkunde 33 (1913) 33
- (83) H.L.SCHLÄFER u. H.H.SCHMIDTKE Z.phys.Chem.(Neue
Folge) 11 5/6 (1957)
- (84) G.F.HÜTTIG Z.anorg.allg.Ch.114 (1920) 161
- (85) W.BILTZ u. E.RAHLFS Z.anorg.Ch.148 (1925) 147

Dem Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe - Universität, Herrn Professor Dr. H. H a r t m a n n, danke ich herzlich für die Möglichkeit, diese experimentell sehr voluminöse Arbeit in seinem Hause durchführen zu können; sowie für die großzügige materielle und finanzielle Unterstützung. Vor allem jedoch sei ihm Dank für die wohltuende und inspirative Atmosphäre seines Hauses.

Besonders herzlich danken möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. H.L. S c h l ä f e r, für materielle und finanzielle Förderung sowie geistige Anregung mannigfachster Art; für die ständige Bereitschaft zu wissenschaftlicher Diskussion und nicht zuletzt auch für Geduld und Verständnis in Anbetracht des allenthalben trägen Reaktionsablaufs.

Der Metallgesellschaft in Frankfurt/M. - speziell den Herren Dr. S a g e l, Dr. W i n c i e r z, H ä f n e r sowie Frll. E i c k e im Metall-Labor - danke ich für die wertvolle Unterstützung bei den Röntgenuntersuchungen durch die Anfertigung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen.

Lebenslauf

- 7.7.1922 Mein Geburtstag in Nordenham / Wesermarsch;
Vater: Studienrat Dr. Erwin Schroeder,
Mutter: Johanna Schroeder geb.Erhardt;
meine Schwester und mein Bruder waren zu diesem
Zeitpunkt gerade 3 Jahre alt.
- 1925 Umzug nach Frankfurt/M. Vater gab hier bis zu
seinem Tode 1954 an verschiedenen Höheren
Schulen Unterricht in Deutsch und modernen
Sprachen. Ich selbst vertrieb mir die Zeit
mit Spielen.
- 1929 - 33 Besuch der Volksschule in Frankfurt/M.;
- 1933 - 40 Besuch der Klinger-Oberrealschule in Ffm,
Abschluß mit erfolgreichem Abitur; daraufhin
- 1940 - 41 Dienst im RAD als Arbeitsmann;
- 1941 - 43 Militärdienstzeit mit Rekrutenausbildung, ROA-
Lehrgang, Rußlandfeldzug, Lazarettaufenthalt;
- 1943 wegen der Folgen schwerer Erfrierungen vom
Militär entlassen;
- 1943 - 44 erste Studienversuche in Frankfurt/M. und
Freiburg/Brsg. (Chemie);
- 1944 - 45 Wiedereinberufung zum Militär zum Zwecke der
Heimatverteidigung;
- 1947 Aufnahme des regulären Chemie-Studiums an der
Universität Ffm;
- 1952 Diplomchemiker-Vorprüfung bestanden ;
- 1954 - 56 experimentelle Diplomarbeit bei Professor
Dr.H.L.Schläfer im Institut für phys.Chemie;
Thema: Zur Kenntnis des Hexamin-titan(III)-
chlorids;
- 1957 Diplomchemiker-Hauptprüfung bestanden;
- 1957 - 63 experimentelle Doktorarbeit ebenfalls bei Prof.
Dr.Schläfer "Über Verbindungen des Titan(III)-
chlorids und Titan(III)-bromids mit Ammoniak"

